

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HETEROESTRUCTURAS
DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZNO: AL/ZNS

POR

ELEAZAR GÁNDARA MARTÍNEZ

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON
ESPECIALIDAD EN MATERIALES

DICIEMBRE, 2015

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



TESIS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HETEROESTRUCTURAS
DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZNO: AL/ZNS

POR

ELEAZAR GÁNDARA MARTÍNEZ

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON
ESPECIALIDAD EN MATERIALES

DICIEMBRE, 2015

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
SUBDIRECCION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis aprobado por la **Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica**, recomendamos que la tesis "**Síntesis y caracterización de una heteroestructura de películas delgadas de ZnO:Al/ZnS**" sea aceptada para su defensa como Examen profesional de Maestría; con la finalidad de que el Ingeniero Eleazar Gándara Martínez obtenga el título de: Maestría en Ingeniería de Materiales.

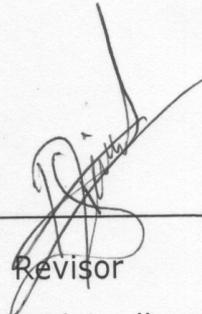


Asesor

Dra. Bindu Krishnan

Revisor

Dr. Jorge Oswaldo González G.



Revisor

Dr. David Avellaneda A.

Vo. Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez

Subdirector de posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, 2015

Agradecimientos

A mis padres por su apoyo, a mis hermanos y a mi hermana por sus ejemplos.

A la UANL, a la FIME y al CONACYT por todo su apoyo.

A la Doctora Bindu Krishnan por brindarme la oportunidad de estudiar y trabajar en este tema que me gusta tanto.

A todos los Doctores Sadasivan Shaji, David Avellaneda y Jorge González por compartir su conocimiento conmigo.

A mis compañeros de laboratorio.

A mis compañeros de maestría.

IN LAK'ECH

Índice

RESUMEN	1
INTRODUCCION	3
JUSTIFICACION	5
HIPOTESIS	6
OBJETIVO	7
OBJETIVOS ESPECIFICOS	7

PELICULAS DELGADAS

1. Introducción.....	8
1.1. Películas delgadas.....	8
1.2. Películas delgadas de óxido conductor transparente.....	9
1.2.1. Propiedades.....	10
1.3. Depósito y caracterización de películas delgadas.....	12
1.3.1. Técnicas de depósito para películas delgadas.....	13
1.3.2. Roció pirolítico.....	14
1.3.2.1 Aplicaciones.....	17
1.3.3. Técnicas de caracterización.....	19

MATERIALES Y HETEROESTRUCTURA

2. Introducción.....	25
2.1. Óxido de zinc.....	25
2.1.1. Estructura cristalina.....	26
2.1.2. Óxido de zinc dopado.....	28
2.1.2.1 Óxido de zinc dopado aluminio.....	31
2.2. Sulfuro de zinc.....	32
2.2.1. Estructura cristalina del sulfuro de zinc.....	32
2.3. Heteroestructuras.....	33

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3. Introducción.....	41
3.1. Preparación de películas delgadas de ZnO y ZnO:Al por medio de roció pirolítico.....	41
3.1.1 Preparación de heteroestructuras de películas delgadas de ZnO:Al/ZnS por medio de roció pirolítico.....	43
3.1.2 Tratamiento Térmico.....	44
3.2. Resultados y Discusión.....	44
3.2.1. Análisis estructural.....	44
3.2.2 Morfología.....	53
3.2.3. Análisis superficial y perfil de composición.....	61
3.2.4. Análisis de UV-Vis.....	69
3.2.5. Análisis Eléctrico.....	77
CONCLUSIONES.....	84

Resumen

La energía en base a combustibles fósiles será un problema en el mediano plazo debido a que sus recursos son finitos, por lo tanto se requiere una nueva tecnología para que sirva de recambio; de las actuales tecnologías promisorias para ser la nueva fuente de energía en el mundo, una de las más importantes es la de generación a partir de celdas solares, las cuales han sido investigadas exhaustivamente, sin embargo, no se ha logrado un gran avance en la implementación a nivel mundial, debido a su alto costo, por lo cual es necesario reducir los costos de esta tecnología. Para esto se requiere hacer uso de técnicas de síntesis de materiales con bajo costo, además del uso de materiales abundantes en la corteza terrestre y de baja toxicidad.

De los diferentes tipos de celdas solares en investigación, las celdas solares que usan la tecnología de películas delgadas semiconductoras llamadas de segunda generación, cumplen con los requisitos necesarios, ya que las técnicas de depósito para estas películas son de bajo costo, como por ejemplo la técnica de baño químico o la técnica de rocío pirolítico.

En busca de materiales que cumplan con los requisitos, se eligieron el óxido de zinc (ZnO) y el sulfuro de zinc (ZnS), el ZnO al ser dopado con aluminio, forma ZnO:Al, que es un óxido conductor transparente (TCO); mientras que el ZnS es un material semiconductor con brecha de energía amplia por lo que permite el paso de la mayor parte del espectro solar; a este material se le conoce como capa ventana, los materiales planteados son abundantes, no tóxicos y con costos moderados.

En este proyecto de investigación se plantea la síntesis de ZnO:Al y ZnS, mediante la técnica de roció pirolítico, además de la unión de ambos para formar una heteroestructura.

Los resultados de difracción rayos X realizados en las películas delgadas preparadas por esta técnica, indicaron la presencia de la fase ZnO tipo wurzita, mientras que para la heteroestructura, se observó que consiste en ZnS con estructura wurzita hexagonal. La caracterización de propiedades ópticas mediante UV-Vis muestra que las películas y la heteroestructura obtenida tienen una transmitancia promedio del 90%, con brechas de energía que se encuentran entre 3.2 y 3.3 eV. La conductividad de las películas delgadas y la heteroestructura variaron de un rango de 10^3 a 10^{-2} (Ωcm)⁻¹.

Introducción

Los óxidos conductores transparentes son materiales únicos ya que permite el paso de gran parte del espectro solar, además de ser buenos conductores.

Los óxidos conductores transparentes tienen aplicaciones básicamente en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, en el caso de las aplicaciones optoelectrónicas estos TCOs son usados como contactos transparentes en una amplia gama de dispositivos como celdas fotovoltaicas, diodos emisores de luz (LEDs) y pantallas táctiles, entre otros.



Figura 1. Aplicaciones de óxidos conductores transparentes.

Hablando de la aplicación de TCOs en componentes fotovoltaicos [1], estos son de gran importancia ya que pueden ser utilizados de diferentes maneras, la más común es como electrodos. Las características necesarias para un TCO en aplicaciones fotovoltaicas en general son las mismas, es decir, una alta transmitancia óptica en un amplio rango del espectro y una baja resistividad; adicionalmente deben usar materiales de bajo costo en especial para aplicaciones no espaciales.

De los materiales que cumplen con estos requisitos para ser aplicados en celdas fotovoltaicas uno de ellos es el óxido de zinc (ZnO) [2], este puede ser usado como electrodo de contacto frontal ya que cuando es dopado con aluminio se convierte en un óxido conductor transparente (TCO), componente esencial en una estructura fotovoltaica; otro de los materiales que pueden ser usados en celdas solares, es el sulfuro de zinc (ZnS) [3], este tiene su principal uso como material capa ventana por su brecha de energía (3.7 eV), la cual tiene como gran ventaja que es mayor en comparación con otros materiales usados como capa ventana.

Debido a que ambos materiales cuentan con propiedades similares, estos pueden unirse usando alguna técnica de depósito para películas delgadas y formar mediante su unión una heteroestructura [4], la cual puede mostrar propiedades únicas o mostrar mejoras en las propiedades de los materiales que la forman. Para sintetizar estos materiales y lograr su unión se busca una técnica económica y poco contaminante, para lograr esto se plantea el uso de la técnica de rocío pirolítico [5], ya que esta técnica puede implementarse con poca inversión, además permite un gran control sobre el espesor, la cantidad de dopado, la estructura del material que se deposita, y se puede depositar sobre áreas grandes.

Justificación

La técnica de rocío pirolítico presenta diversas ventajas con respecto a otras técnicas: la reacción de descomposición, secado y difusión ocurre a nivel individual para cada una de las gotas. Este proceso permite un adecuado control del tamaño de partícula, además de que la morfología, composición química y fase cristalina presentes, pueden ser modificadas ajustando y optimizando los parámetros del proceso de síntesis.

La síntesis mediante aerosol además permite mantener la estequiometría de las partículas respecto a la disolución precursora, lo que garantiza una elevada homogeneidad composicional, morfológica y estructural, lo cual asegura que se tengan propiedades funcionales y estructurales adecuadas para nuevas aplicaciones.

Cabe mencionar que una de las principales ventajas de la tecnología de películas delgadas es uso de espesores muy pequeños, por lo que la cantidad de material requerido para el depósito es muy baja, teniendo como resultado una reducción significativa de costos. Además, los materiales que se utilizaran son abundantes en la naturaleza y tienen una baja toxicidad, por lo que el dispositivo presenta un gran potencial.

Hipótesis

Mediante la técnica de roció pirolítico y a partir de la variación en la concentración de la solución precursora serán formadas heteroestructuras de película de delgada de ZnO:Al/ZnS con propiedades ópticas y eléctricas óptimas para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos .

Objetivo

Preparar y caracterizar heteroestructuras de película delgada de ZnO:Al/ZnS mediante roció pirolítico.

Objetivos específicos

Preparar películas delgadas de ZnO:Al sobre sustratos de vidrio mediante roció pirolítico.

Determinar la estructura cristalina, morfología, composición y las propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas de ZnO:Al sobre sustratos de vidrio mediante roció pirolítico.

Depositar ZnS sobre las películas delgadas de ZnO:Al mediante roció pirolítico.

Películas de óxidos conductores transparentes

1. Introducción

Este capítulo trata el concepto de las películas delgadas y sus aplicaciones; así como también las propiedades, técnicas de síntesis y caracterización de los óxidos conductores transparentes.

1.1. Películas delgadas

Una película delgada es un material en el cual su espesor varía en el rango de unos pocos nanómetros (una billonésima de metro) hasta varios micrómetros.

Las películas delgadas se emplean de dos maneras generalmente: la más común, es mejorar alguna o varias propiedades de los sustratos que recubren o incluso brindarles de propiedades con las que antes el sustrato no poseía. En este caso, se hace referencia a las películas delgadas con el término "recubrimiento". La segunda aplicación general es la fabricación de dispositivos con propiedades específicas, que conservan muy poca o ninguna relación con las propiedades iniciales del sustrato, con lo cual el sustrato solamente sirve como soporte. Para este segundo tipo de aplicación no se emplean capas sencillas, sino sistemas de varias laminas dispuestas unas sobre otras en un orden específico.

De las muchas aplicaciones que se le da a este tipo de tecnología podemos destacar varias:

- ⌚ Componentes ópticos (lentes, espejos, filtros, etc.), para mejora de propiedades como la reflexión o trasmisión.

- ⌚ Dispositivos electrónicos de estado sólido (transistores, memorias, diodos, superconductores, etc.).
- ⌚ Celdas fotovoltaicas para aprovechar la energía proveniente del sol y utilizarlo para consumo humano.

1.2. Películas delgadas de óxido conductor transparente

Los óxidos conductores transparente son materiales conductores con una baja absorción de luz. La mayoría de los TCOs son preparados en forma de película delgada, por lo que son usados en dispositivos optoelectrónicos, como celdas solares (en las cuales su principal uso es como contacto frontal transparente), pantallas táctiles y LEDs. Los TCOs están en un estado de conductividad intermedio entre los aislantes y los metales, la tabla 1 muestra los rangos de conductividad de estos materiales, y su conductividad puede ser modificada para comportarse como un aislante o un semiconductor, así como también se puede tener control sobre la absorción de luz que estos presentan.

Materiales	σ (Ωm)⁻¹
Metales	3×10^7
Semiconductores	1
Aislantes	1×10^{-14}

Tabla 1. Promedio de conductividad eléctrica para diferentes materiales (Paul Tipler (2004). Physics for Scientists and Engineers: Electricity, Magnetism, Light, and Elementary Modern Physics (5th edición). W. H. Freeman).

Estos materiales puede presentar conductividades tipo-n y tipo-p, dependiendo de la impureza con que se les dopa, lo que les da una amplia aplicación para diversas tecnologías. La mayoría de estos materiales son compuesto binarios aunque también hay ternarios o

cuaternarios pero su cantidad es escasa, estos compuestos están formados por un metal y un no metal, el no metal es el oxígeno, los metales son parte del compuesto o elementos dopantes en porcentajes de contenido muy bajo.

Existen varios TCO en la actualidad como el óxido de indio dopado con estaño (ITO), el óxido de estaño, el óxido de indio, el óxido de zinc (ZnO), el óxido de cadmio y el óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) [6], entre estos, el ITO es el mas usado, sin embargo, los elementos que los conforman tiene una escasa abundancia en la corteza terrestre, con lo cual dificulta su implementación en nuevas tecnologías, debido a los altos costos que generaría. Por lo tanto, se buscan alternativas para este material y una de las alternativas posibles es el ZnO:Al el cual es abundante, de bajo costo y no es tóxico. Otra alternativa viable es el ZnS el cual posee propiedades similares al ZnO:Al, debido a que cuentan con una brecha de energía similar y poseen estructuras cristalinas similares.

1.2.1. Propiedades

Las propiedades características que se desea en los óxidos conductores transparentes son: una baja resistividad eléctrica y una alta transmisión del espectro electromagnético en la región visible. Los TCOs son generalmente semiconductores tipo-n (aunque se está investigando para obtener tipo-p), cuentan con una amplia brecha de energía y con una relativamente alta concentración de electrones libres en la banda de conducción, su alta transmitancia se debe a su amplia brecha de energía y los electrones libres aumentan su conductividad.

En cuanto a los propiedades ópticas para estos materiales se espera que muestren un porcentaje de transmisión óptica arriba del

80 %, para su uso en aplicaciones fotovoltaicas. Por ejemplo: en 2010, S. Calnan et al. [7] hicieron una comparación de diferentes TCOs, los cuales podemos ver en la figura 1, en su trabajo comparan el ITO (óxido de estaño dopado con indio), FTO (óxido de estaño dopado con flour), IMO (óxido de indio molibdeno dopado con indio) y ITiO (óxido de titanio dopado con indio), en todos se observa un porcentaje de 80% o mayor.

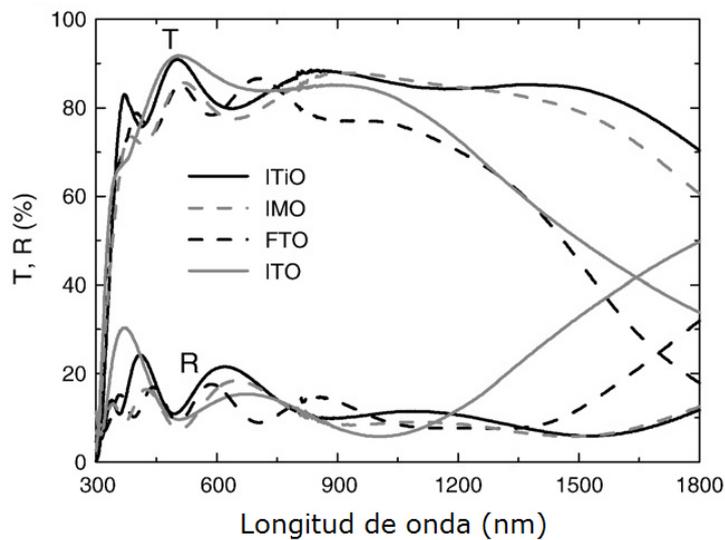


Figura 1.2. Espectro de transmitancia y reflectancia de ITiO, IMO, FTO y ITO. (S. Calnan, *Application of high mobility transparent conductors to enhance long wavelength transparency of the intermediate solar cell in multi-junction solar cells*, Elsevier, 2008)

El óxido de indio dopado con estaño es ampliamente usado como óxido conductor transparente, y cuando se sintetiza en forma de película delgada es un componente esencial para dispositivo como pantallas táctiles, celdas solares, entre otros. Para lograr su alta conductividad en forma de película delgada, se tiene un 90% de In_2O_3 en la composición, con un 10 % de SnO_2 .

A nivel industrial la forma común de depósito es mediante la técnica de pulverización catódica (sputtering), para su manufactura en forma de película delgada. Desafortunadamente esta técnica de

depósito requiere de un alto vacío lo que conlleva a la necesidad de utilizar equipos muy sofisticados, esto tiene como consecuencia que las películas delgadas preparadas por métodos físicos de alto vacío no sean factibles debido a sus altos costos de fabricación; para disminuir los costos actualmente se está investigando la preparación de películas delgadas utilizando técnicas en las que no se requiere altos vacíos como lo son: rocío pirolítico, depósito químico, entre otras.

En el 2013 Zhangxian Chen et al. [8] en busca de una técnica simple y efectiva para preparar películas delgadas conductoras y transparentes de óxido de indio dopado con estaño, emplearon la técnica de sol-gel para obtener películas delgadas policristalinas de ITO con un porcentaje de estaño del 10%, con lo cual lograron una alta transmitancia, con un promedio de 90.2% y una baja resistividad de $7.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, esto después de aplicar un tratamiento térmico con una atmósfera controlada utilizando una mezcla de hidrógeno y argón. Demostrando que se pueden sinterizar TCO mediante técnicas más simples y de menor costo en comparación de las técnicas que usan la deposición física a partir de la fase vapor (PVD) obteniendo resultados similares, con los cuales se puede crear un proceso para la fabricación y su futura aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

1.3. Depósito y caracterización de películas delgadas

Las películas delgadas pueden ser depositadas por diferentes técnicas, dependiendo de la misma se pueden obtener una gran variedad de propiedades; en cuanto a la caracterización se usa un gran número de técnicas para saber principalmente la estructura interna, la composición y la morfología, ya que estas influyen fuertemente en las propiedades ópticas y eléctricas del material semiconductor.

1.3.1. Técnicas de depósito para películas delgadas

El uso de una técnica de depósito para sintetizar películas delgadas es muy importante ya que esta determina las propiedades básicas de la película tales como su estructura cristalina, orientación, espesor, morfología y composición, estas propiedades depende del control de los parámetros de síntesis, como los son: temperatura, tipo de sustrato, el tiempo de depósito, entre otros.

La cantidad de técnicas es muy variada, en la tabla 1 se presentan las técnicas que más utilizadas para depositar películas delgadas, divididas por el método de depósito que la técnica usa:

Métodos químicos	Métodos físicos
Depósito por baño químico (CBD)	Crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE)
Rocío pirolítico	Pulverizador catódica (Sputtering)
Depósito por vapor químico (CVD)	Depósito por ablación con láser pulsado (PLD)
Depósito de capas atómicas (ALD)	

Tabla 2. Métodos de depósito para películas delgadas.

Las técnicas de depósito pueden clasificarse en dos, los métodos químicos y los métodos físicos.

En los métodos químicos se parte de unos compuestos precursores los cuales comúnmente son sales de algún elemento metálico, se desea que estos precursores reaccionen químicamente sobre el sustrato o área a cubrir. Esta reacción se puede llevar a cabo ya sea ion por ion o mediante la formación de clusters y su

posterior depósito sobre el sustrato, obteniendo como resultado que se forme un nuevo material con los elementos de los precursores.

En los métodos físicos el material que se desea depositar se encuentra en forma de polvo, a este material se le llama blanco, el depósito de este material implica el uso de energía en forma mecánica, electroquímica o termodinámica para remover el material del blanco, además de la necesidad de uso de bajas presiones mediante la generación de vacío para asegurar el correcto depósito. Este vacío facilita el viaje de las partículas del blanco hacia el sustrato y también evita el ingreso de elementos contaminantes en el material, la mayoría de estos procesos pueden ser clasificados como técnicas de deposición física a partir de la fase vapor (PVD).

De todas las técnicas mencionadas, la de baño químico y la de rocío pirolítico son las más sencillas y baratas debido a que no requieren vacío, lo cual también tiene otra ventaja como la de ser escalable. De estas dos técnicas la de rocío pirolítico es la que se utilizó para sintetizar las películas en este trabajo.

1.3.2. Rocío pirolítico

La técnica de rocío pirolítico es una técnica con la cual se puede sintetizar diferentes tipos de materiales en forma de película delgada entre ellos están las diferentes clases de óxidos conductores transparentes. En comparación con las otras técnicas de síntesis, es simple, además que es un método barato que permite depositar películas delgadas con buena calidad y no requiere el uso de vacío, por lo que puede ser usada en procesos industriales con facilidad.

El rocío pirolítico implica la reacción estimulada térmicamente de pequeñas gotas de diferentes especies químicas que se depositan

en un sustrato. Los principales componentes de esta técnica son la solución precursora, el gas portador de la solución que dirige la solución hacia el sustrato, el sustrato en el cual se forma el nuevo material y la plancha de calentamiento la cual aporta la energía necesaria para que se forme este nuevo material. En la figura 1 se muestran estos componentes esenciales:

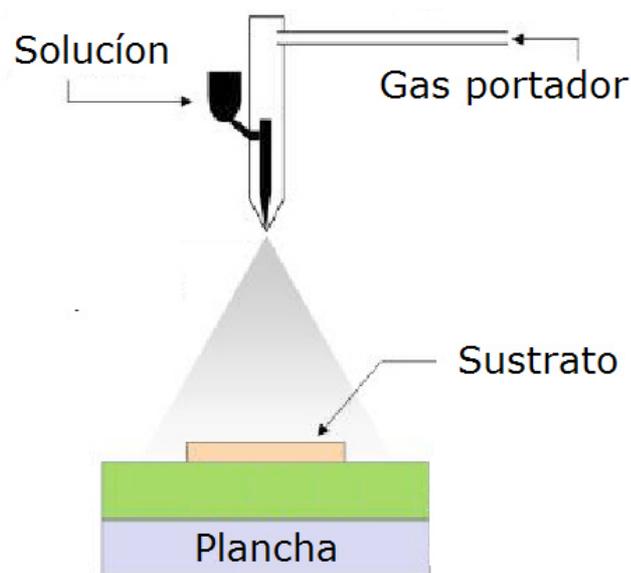


Figura 1.3. Componentes esenciales de la técnica de rocío pirolítico.

Esta técnica parte de la formación de una solución acuosa la cual contiene sales de elementos metálicos (Acetato de zinc, Cloruro de zinc) [9] y el elemento con el cual se dopará el material para formar el compuesto. Para disolver estas sales generalmente se usa un solvente que puede ser agua o algún alcohol (etanol, propanol, metanol); el uso de estos depende de la temperatura a usar y de la solubilidad de la sal en el solvente.

Esta solución tienen que ser convertida en gotas pequeñas (las gotas debe tener un diámetro en el orden de los micrómetros) por

algún medio. Las gotas que se forma son dirigidas por un gas portador hacia el sustrato sobre el cual se desea que se deposite la película delgada. El gas portador más utilizado es el aire debido a que es práctico y fácil de usar, además de que usar algún otro gas puede incrementar los costos; sin embargo se tiene reportado el uso de otros gases los cuales se plantea pueden mejorar las propiedades eléctricas.

Uno de los gases que más ha sido usado con este propósito tiene es el hidrógeno, en 2014 Jhon W. S. Ho et al. [10] usaron nitrógeno como gas portador para sintetizar una celda solar de CuInS_2 (CIS), en el camino hacia el sustrato o área de depósito. Se espera que el solvente se evapore debido a temperatura de la plancha, permitiendo que sean solo las sales las que impacten sobre el sustrato y logren una reacción química asistida térmicamente para formar la película delgada del compuesto.

Aunque el proceso es sencillo, hay una gran variedad de parámetros que influyen en la síntesis del material como podría ser la temperatura del sustrato, las sales precursoras, la concentración de las sales, el gas portador, la velocidad de depósito, etc. El parámetro que más se debe tener en cuenta es la temperatura porque determina en mayor medida la calidad del depósito. En el caso de la temperatura puede tener los siguientes efectos:

- 1) Si la temperatura es demasiado baja las moléculas de las sales de partida no se descomponen e impactan el sustrato, lo cual no se permite la cantidad necesaria de iones para que se forme el nuevo material sobre el sustrato.

- 2) En una temperatura media o la ideal para la formación del material, las moléculas que portan las sales en su tránsito hacia la

superficie del sustrato, experimentan una descomposición química debido a la temperatura de la plancha, generando especies que se difunden hacia la superficie, lo que genera como resultado el depósito deseado.

3) Al usar una temperatura muy alta, las moléculas experimentan una descomposición química y las especies que se generaron reaccionan en fase vapor por lo cual al momento de impactar el sustrato lo hacen en fase sólida con lo cual no se podrá formar la película.

1.3.2.1 Aplicaciones

Las aplicaciones para esta técnica son casi ilimitadas debido a la gran versatilidad [11] para crear materiales en forma de película delgada de óxidos metálicos, compuestos binarios, ternarios y cuaternarios, así como también óxidos superconductores, aunado a su bajo costo para sintetizar estos materiales; debido a esto, se han investigado como darle uso a esta técnica en una gran cantidad de aplicaciones:

Sensores

Los sensores de gas están basados en semiconductores de óxidos metálicos que cambian la conductancia eléctrica en presencia de un gas como monóxido de carbono. Estos semiconductores que forman el sensor son principalmente películas delgadas de óxidos, las cuales se puede fabricar por esta técnica.

Recubrimientos de óxidos metálicos

El depósito de películas delgadas de óxidos metálicos es de gran importancia en procesos industriales como decoración o como recubrimientos funcionales. Al hacer un recubrimiento funcional se busca que tenga propiedades como durabilidad sobre todo para evitar el daño por rayos UV, resistencia química, resistencia a la temperatura si el material se usa en proceso donde implique temperaturas altas.

Celdas de combustibles de óxido sólido.

Unos de los retos que se tienen para la tecnología de celdas de combustibles de óxido sólido es la reducción del tamaño y peso de las celdas, eso se pueden hacer mediante el uso de películas delgadas de óxidos, las cuales se puede obtener por roció pirolítico. Se espera la creación de micro celdas de combustible las cuales se le puede incorporar materiales de alto desempeño con esta técnica.

Dispositivos electrónicos

Hendrik Faber et al. [12] depositaron diferentes películas delgada de óxido de zinc dopado con indio (1%) y litio (1%) para formar un transistor transparente de película delgada, obteniendo un transistor tipo-n con transmitancia mayor al 80%, usando como solvente metanol y acetato de zinc como sal, a una temperatura de 400°C.

Películas para celdas solares

Mediante la técnica de roció pirolítico se preparan óxidos conductores y transparentes para su uso como material tipo ventana en celdas solares o contactos frontales e incluso se plantea la formación de una estructura de películas delgadas mediante roció pirolítico para la creación de una celda solar, en 2013 Jhon W. S. Ho et al. [10] depositaron una película delgada cristalina de CuInS_2 (CIS) con buena calidad, sobre un sustrato de molibdeno (Mo), usando nitrógeno como gas de transporte y agua como solvente, la síntesis se realizó aun a una temperatura de entre 300 y 350 °C, los espesores obtenidos estuvieron en el rango de 600 a 800 nm, la mejor celda solar presento una eficiencia de 5.9 %.

1.3.3. Técnicas de caracterización

Para el desarrollo de películas delgadas de buena calidad, se requiere encontrar las condiciones óptimas de preparación. Esto se puede determinar conociendo las propiedades que cada condición genera al sintetizar la película [13].

Para determinar las propiedades estructurales se usa la técnica de difracción de rayos X, con esta técnica se puede obtener la estructura cristalina, fases, tamaño de cristal, etc. Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos utilizando un difractómetro, Rigaku UltimaIV utilizando la radiación del $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) y monocromador de grafito con ángulos rasantes de 1° .

Los valores de los tamaños de grano de las muestras se determinaron por la ecuación de Scherrer, la cual establece que el

tamaño de grano es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos(\theta_B)}$$

Dónde:

D: El tamaño de grano (nm)

K: Un factor de forma (0.9)

λ : La longitud de onda usada por el equipo (nm)

B: El ancho medio del pico máximo

θ : El ángulo correspondiente con el pico máximo

La técnica de espectroscopia foto-electrónica de rayos X se usa para determinar la composición química de las películas delgadas, ya sea información cualitativa como cuantitativa de los elementos presentes. Se utilizó un equipo de XPS marca Thermo Scientific, modelos K-Alpha, además como complemento para el análisis elemental se usó un detector EDAX incorporado al SEM

Para tener conocimiento de la morfología de las películas delgadas se hace uso de dos técnicas: el microscopio electrónico de barrido y el otro mediante el microscopio de fuerza atómica; ambos nos proporciona información sobre la superficie de la muestra. Los estudios morfológicos fueron hechos mediante el uso del Microscopio Electrónico de Barrido (JEOL JSM 6510 LV).

Para determinar las propiedades ópticas de las películas delgadas se utilizó espectroscopia ultravioleta-visible, con lo cual podemos conocer la transmitancia y reflectancia de las películas en el

rango de longitud empleado, pudiendo calcular con estos datos, el coeficiente de absorción óptica de las películas, además de su brecha de energía. Las propiedades ópticas de las películas fueron medidas usando un Espectrofotómetro marca PerkinElmer UV-VIS.

En cuanto a las propiedades eléctricas del material se mide la conductividad y se determina si la película delgada se encuentra en el rango para ser considerada como TCO. Las mediciones eléctricas fueron realizadas usando una fuente de voltaje/picoamperímetro marca Keithley, modelo 6487, conectada a una computadora.

Para las mediciones se usaron contactos de plata, los cuales fueron 2 electrodos planos los cuales fueron pintados usando pintura de plata con una medida de 5mm x 5mm cada electrodo y con una separación de 5mm, después se hizo un barrido de voltaje (V), midiendo la corriente (I) generada, para formar curvas I-V y determinar mediante la ley de Ohm para un conductor, la conductividad:

$$R = \frac{V}{I} = \rho \frac{L}{A}$$

Dónde:

R: La resistencia del material (Ω)

V: Voltaje aplicado

I: La corriente medida

ρ : La resistividad del material

L: La distancia entre electrodos (cm)

A: El área transversal del material (cm²)

Despejando ρ

$$\rho = \frac{RA}{L}$$

Sustituyendo R para determinar la resistividad

$$\rho = \frac{VA}{IL}$$

Con el inverso de la resistividad tenemos la conductividad para un conductor:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{IL}{VA}$$

$$\sigma = \frac{IL_1}{VL_2d} (\Omega\text{cm}^{-1})$$

Dónde:

V: Voltaje aplicado

I: Corriente medida

L_1 : La distancia entre electrodos (cm)

L_2 : La distancia entre electrodos (cm)

d: El área transversal del material (cm)

Referencias

1. Elvira Fortunato, David Ginley, Hideo Hosono, and David C. Paine. *Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics* (2012).
2. Chennupati Jagadish and Stephen Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures* (2006).
3. Xiaosheng Fang, Tianyou Zhai, Ujjal K. Gautam, Liang Li, Limin Wua, Yoshio Bando, Dmitri Golberg. *ZnS nanostructures: From synthesis to applications*. *Progress in Materials Science* 56 (2011) 175–287.
4. M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors*, 2nd ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2010).
5. Dainius Perednis, Ludwig J. Gauckler. *Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis*. *Journal of Electroceramics*, 14, 103–111, (2005).
6. J. Perrenoud, L. Kranz, S. Buecheler, F. Pianezzi, A.N. Tiwari. *The use of aluminium doped ZnO as transparent conductive oxide for CdS/CdTe solar cells*. *Thin Solid Films* 519 (2011) 7444–7448.
7. S. Calnan, A.N. Tiwari. *High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells*. *Thin Solid Films* 518 (2010) 1839–1849
8. Zhangxian Chen, Wanchao Li, Ran Li, Yunfeng Zhang, Guoqin Xu, and Hansong Cheng. *Fabrication of Highly Transparent and Conductive Indium–Tin Oxide Thin Films with a High Figure of Merit via Solution Processing*. *American Chemical Society, Langmuir* 2013, 29, 13836–13842.
9. N. Jabena Begum, K.Ravichandran. *Effect of source material on the transparent conducting properties of sprayed ZnO:Al thin films for solar cell applications*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74 (2013) 841–848.

10. John C. W. Ho, Tianliang Zhang, Kian Keat Lee, Sudip K. Batabyal, Alfred I. Y. Tok, Lydia H. Wong, *Spray Pyrolysis of CuIn(S,Se)₂ Solar Cells with 5.9% Efficiency: A Method to Prevent Mo Oxidation in Ambient Atmosphere*. ACS Appl. Mater. Interfaces (2014), 6, 6638–6643
11. Pramod S. Patil. *Versatility of chemical spray pyrolysis technique*. Materials Chemistry and Physics 59 (1999) 185,198.
12. Hendrik Faber, Benjamin Butz , Christel Dieker , Erdmann Spiecker , and Marcus Halik. *Fully Patterned Low-Voltage Transparent Metal Oxide Transistors Deposited Solely by Chemical Spray Pyrolysis*. Adv. Funct. Mater. (2013), 23, 2828–2834.
13. Milton Ohring. *Materials Science of Thin Films Deposition and Structure* (2002)

Heteroestructura de ZnO:Al/ZnS

2. Introducción

En este capítulo se presentan las principales características del ZnO y del ZnS, además de los principales factores a considerar para elegirlos y formar una heteroestructura sobre en base a estos semiconductores. Además, se presentan los conceptos principales de heteroestructuras.

2.1. Óxido de Zinc

El óxido de zinc es un compuesto inorgánico que cuenta con la fórmula química ZnO, es este semiconductor binario del los grupos II-IV. Este material ha generado mucho interés en varias áreas de investigación por su posible aplicación en sensores, láseres, celdas solares; de todas estas áreas podríamos destacar, la optoelectrónica debido a que es un semiconductor con una brecha de energía que cuenta con transición óptica directa, además, de contar con una amplia brecha de energía de 3.37 eV [1] a temperatura ambiente, así como también poseer una alta energía de formación de excitones (60 meV). Debido a estas propiedades se espera que el ZnO continúe siendo parte integral de una gran parte de dispositivos optoelectrónicos al encontrar nuevas aplicaciones a sus propiedades.

Una de las opciones con las que cuenta el ZnO es la posibilidad de ser dopado y pasar de ser un semiconductor intrínseco a uno extrínseco, obteniendo conductividades tipo-n o tipo-p dependiendo del elemento con el que se dopa.

2.1.1. Estructura Cristalina

Al ser un compuesto binario semiconductor de los grupos II-IV, el ZnO tiende a formar estructuras cristalinas similares a los demás semiconductores de este grupo, estos tipos de estructuras son la cúbica tipo blenda de zinc o la hexagonal tipo wurzita como se puede ver en la Tabla 1.

Semiconductores de los grupos II-IV	Formula química	Estructura cristalina
Seleniuro de cadmio	CdSe	Wurzita
Sulfuro de cadmio	CdS	Wurzita
Telurio de cadmio	CdTe	Blenda de Zinc
Óxido de Zinc	ZnO	Wurzita
Seleniuro de zinc	ZnSe	Blenda de Zinc
Sulfuro de zinc	ZnS	Blenda de Zinc
Telurio de zinc	ZnTe	Blenda de Zinc

Tabla 3. Estructuras cristalinas predominantes en semiconductores de los grupos II-IV a temperatura ambiente.

La estructura cristalina que puede presentar el ZnO puede ser de tres tipos:

- Hexagonal tipo wurzita.
- Cúbica tipo blenda de zinc.
- Cúbica tipo sal de roca.

La estructura hexagonal tipo wurzita es la estructura más estable a temperatura ambiente del ZnO esto se debe a que la diferencia de electronegatividad entre los elementos oxígeno (3.44) y zinc (1.65), generan un enlace iónico, esta diferencia también provoca una repulsión entre los elementos al formar el enlace, por lo cual se

necesita un espacio entre ellos para mantener una neutralidad eléctrica y de esta manera se forma la estructura tipo wurzita, como se ve en la figura 2.1, la cual cuenta con estos espacios al formarse.

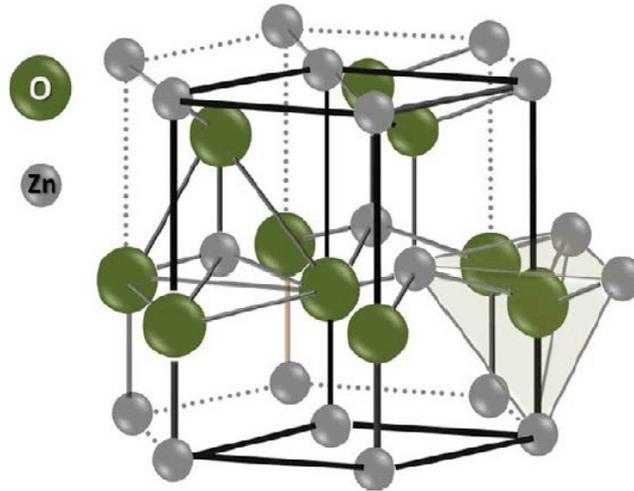


Figura 2.1. Representación de la estructura cristalina hexagonal tipo wurzita del ZnO.

En la estructura tipo wurzita del ZnO, cada átomo de oxígeno se encuentra rodeado por cuatro átomos de zinc ocupando espacios tetraédricos, en cuanto al átomo de zinc también está rodeado por cuatro tetraedros pero en su caso son cuatro átomos de oxígeno; de esta forma, se estratifican los planos, alternándose el orden de la secuencia entre los elementos como los podemos ver en la Figura 2.1. Los parámetros de red para este compuesto en condiciones normales de temperatura y presión son $a= 3.253 \text{ \AA}$ y $c=5.213 \text{ \AA}$ [2].

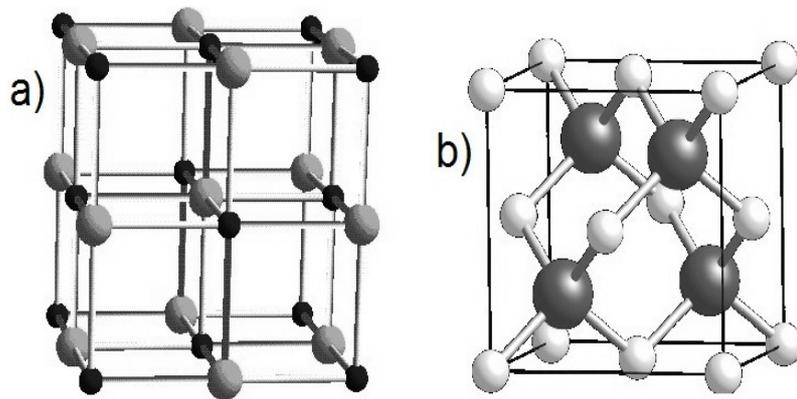


Figura 2.2. Representación de dos de las estructuras cristalinas que puede formar el ZnO: a) cubica sal de roca, b) cubica zinc blenda, las esferas de mayor tamaño representan el Zn y la de menor al O.

En la figura 2.2 son representadas las dos estructuras cristalinas del ZnO, la estructura blenda de zinc solo se ha podido estabilizar y crecer sobre sustratos que presenten estructura tipo cubica, por lo cual su síntesis se requiere de un sustrato con propiedades únicas y no puede crecer en un sustrato convencional, restringiendo de este modo su uso. Para obtener la estructura tipo sal de roca es necesario usar presiones relativamente altas que van de 10 GPa en los cuales empieza el cambio de fase hasta 15 GPa cuando se completa, obligando con esto a que se tenga que usar equipos que generen grandes presiones para su síntesis.

2.1.2. Óxido de zinc dopado

El óxido de zinc es un semiconductor intrínseco por lo cual como la mayoría de los semiconductores intrínsecos tiene una conductividad baja, en comparación con la conductividad de los metales, por lo que para hacer uso de un semiconductor como este en dispositivos optoelectrónicos es necesario incrementar su conductividad. Para lograr esto, se requiere la adición de impurezas

(doparlo). Al dopar un semiconductor se agrega un átomo de un elemento diferente en la red cristalina, lo cual origina una gran cantidad de cambios en las propiedades físicas del material.

Este óxido muestra normalmente una conductividad tipo-n (número mayor de cargas negativas o electrones con respecto a las cargas positiva o huecos) sin ser dopado, esto se cree que se debe en mayor medida a las vacancias de oxígeno en la estructura cristalina, las vacancia son átomos ausentes en la red cristalina.

Las vacancias del oxígeno es el defecto más común en el ZnO, este defecto tiene una energía de formación de 1.62 eV por lo cual su formación es común en comparación con otros defectos. Al faltar un oxígeno en la unión con el zinc en la red cristalina del óxido de zinc, se fomenta que este zinc tenga un enlace libre, tras lo cual se tienen electrones desapareados lo que descompensa la neutralidad de cargas en el material convirtiendo al ZnO intrínseco en ZnO tipo-n [1].

El ejemplo más común de dopaje de un semiconductor es el caso del silicio (Si) el cual para formar un semiconductor tipo-n se dopa con antimonio (Sb) debido, a que el antimonio al tener 5 electrones de valencia, cuenta con un electrón extra al formar enlaces con la red de átomos de silicio, con lo cual se tiene un electrón extra en la red generando un exceso de electrones en todo el material, como se puede ver en la figura 2.3. Estas cargas negativas se encuentran débilmente unidas al resto de los electrones y puede pasar fácilmente de la banda de valencia a la banda de conducción.

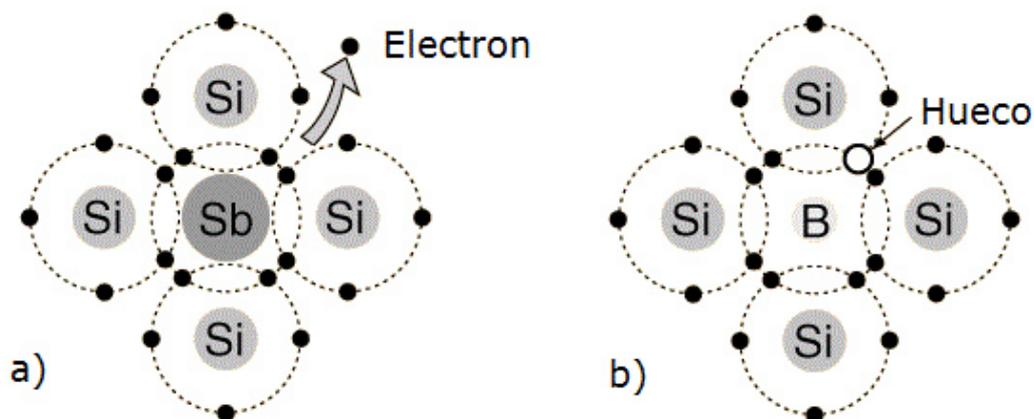


Figura 2.3. Representación del dopaje del silicio: a) silicio dopado con antimonio y generación de un electrón, b) silicio dopado con boro y generación de un hueco.

Caso contrario cuando se desea obtener conducción tipo-p se dopa con átomos de un elemento de menor valencia como el boro, el cual al integrarse a la red y formar enlaces con los átomos de silicio deja un enlace libre ya que al contar con solo tres electrones de valencia deja un electrón del silicio desapareado, formando un hueco positivamente cargado.

Para dopar al óxido de zinc se han utilizado sobretodo elementos del grupo III como el aluminio, el galio o el indio, ya estos pueden remplazar el zinc en la red cristalina fácilmente.

En 2014 [3] P.S. Shewale et al. al dopar con titanio el ZnO para crear un fotodetector de UV utilizando la técnica de roció pirolítico, con un porcentaje de 2 % y una temperatura de 375 °C obtuvieron películas policristalinas con una estructura hexagonal tipo wurzita; además se demostró que el Ti mejoró la cristalinidad de las películas. Otra de las propiedades mostradas al dopar fueron una muy alta transmitancia (96% a 550nm) y una brecha de energía de 3.3 eV.

En el 2013 [4] Sanjoy C. Das et al. doparon películas delgadas de ZnO con níquel mediante roció pirolítico, logrando controlar la brecha de energía del ZnO obteniendo valores en el rango de 2.8 y 3.4 eV dependiendo del porcentaje de níquel.

La factibilidad de convertir el ZnO en material tipo-p es de gran dificultad, este problema se origina por la baja solubilidad de las impurezas tipo-p al compensarse por la abundancia de impurezas tipo-n en el material intrínseco.

2.1.2.1 Óxido de zinc dopado con aluminio

Se sabe que los iones de Al, Ga e In son los que mejor eficiencia tiene como dopantes sustitucionales del zinc al dopar el ZnO. De los tres elementos se eligió el aluminio para ser utilizado como impureza en este trabajo, por ser el más abundante de los tres elementos antes mencionados, el AZO (*aluminium-doped ZnO*) como también se le conoce al ZnO:Al. Debido a sus propiedades ha permitido la producción de materiales conductores o usarlo como remplazo de materiales ya existentes, por mencionar un ejemplo el uso de películas delgadas de AZO como electrodos transparentes ya que sus elementos constituyentes, el Al y el Zn son materiales más económicos y además con baja toxicidad en comparación con el óxido de indio dopado con estaño (ITO), que se usa generalmente para esta aplicación.

Existe una gran variedad de técnicas para sintetizar películas de AZO, incluyendo baño químico [5], *magnetron sputering* [6] y roció pirolítico [7], esta última técnica fue la elegida para sintetizar las películas, principalmente debido a su bajo costo y fácil escalamiento.

2.2. Sulfuro de Zinc

El sulfuro de zinc es un semiconductor de los grupos II-IV que tiene un gran uso en aplicaciones optoelectrónicas. Esto se debe principalmente a que posee una amplia brecha de energía (3.7 eV) [8], un alto índice de refracción de la luz (2.35), una alta transmitancia en la región visible y en el espectro infrarrojo.

El ZnS es utilizado como capa tipo *buffer* [9] en celdas solares, el semiconductor que más uso tiene como capa *buffer* es el sulfuro de cadmio (CdS), pero en busca de mejoras en la tecnología de las celdas solares se requieren nuevos materiales que mejoren las propiedades, o que reduzcan inconvenientes al hacer uso de un elemento, un caso sería el de sustituir el CdS por ZnS. El ZnS tiene dos ventajas fundamentales sobre el CdS para su uso como capa *buffer*:

1) Su brecha de energía es mayor, de 3.7 eV en comparación con los 2.4 eV del CdS, por lo cual permite la incidencia de mayor radiación sobre el dispositivo.

2) A diferencia del cadmio el zinc no es tóxico, por lo cual se evita problemas de usar elementos peligrosos para la salud en celdas solares.

2.2.1. Estructura cristalina del sulfuro de zinc

El sulfuro de zinc tiene dos estructuras cristalinas, estas son, la estructura cúbica tipo blenda de zinc o la estructura hexagonal tipo wurzita, en la figura 2.4 se muestran las dos estructuras. La forma cúbica del sulfuro de zinc es una fase estable a temperaturas bajas, mientras que la hexagonal requiere de una temperatura alta cercana a los 1000 °C para su formación.

Al tener diferentes estructuras el material, sus propiedades pueden variar dependiendo de la fase; en el caso del ZnS, uno de los principales aspectos que se ven modificados son las propiedades ópticas, esto debido a que se genera un cambio en la brecha de energía prohibida de una fase a la otra, ya que mientras en la fase tipo wurzita presenta una brecha de energía de 3.77 eV; en la fase tipo blenda de zinc la brecha de energía se reduce a 3.72 eV.

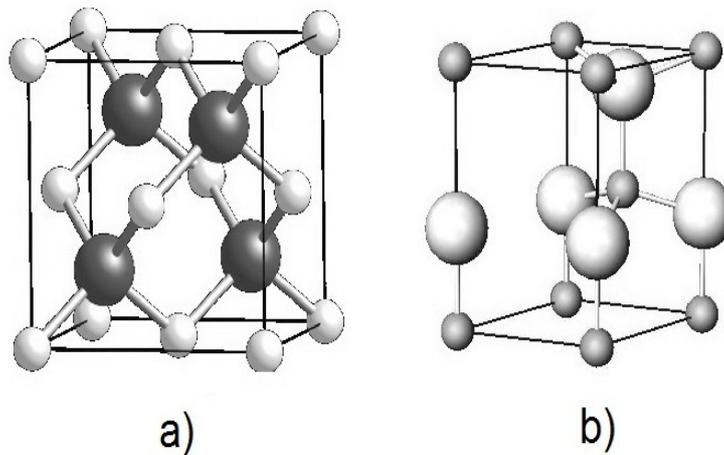


Figura 2.4. Estructuras cristalinas del ZnS: a) cúbica tipo blenda de zinc y b) hexagonal tipo wurzita

2.3. Heteroestructuras

Una heteroestructura consiste en un cristal compuesto por elementos semiconductores heterogéneos, de diversos tipos; tales semiconductores heterogéneos se ubican estratificadamente, en la cual existiría un plano a través del cual la "identidad" de los átomos de los que tal cristal está constituido, cambia bruscamente. Los semiconductores de una heteroestructura son generalmente compuestos como el Arseniuro de Galio (GaAs) de los grupos III y V de la tabla periódica, o semiconductores como el Germanio (Ge) o el Silicio (Si).

Al unir dos semiconductores diferentes y formar una heteroestructura, una gran cantidad de fenómenos pueden ocurrir, en su superficie el más común es el efecto generado por el cambio de simetría, que genera un cambio en las propiedades eléctricas y estructurales. Otro de los aspectos más significativos que ocurren al formar esta estructura y que se debe tener en consideración es al combinar las brechas de energía de estos materiales.

La brecha de energía de un sólido nos puede brindar mucha información, por ejemplo nos proporciona información acerca del comportamiento que tendrá este sólido al estar en contacto con un campo eléctrico, y según su respuesta a éste, los sólidos pueden calificarse como conductores, aislantes o semiconductores.

Estos sólidos en lugar de tener energías discretas como los átomos libres, forman bandas como se ve en la Figura 2.5, una de estas bandas, es la banda de valencia, la cual es el más alto de los niveles de energía en el cual están normalmente presentes los electrones a temperatura de cero absoluto. También está la banda de conducción, la cual cuantifica el rango de energía que se requiere para liberar un electrón de su enlace con el átomo; la diferencia entre la banda de valencia y la banda de conducción, se define con brecha de energía.

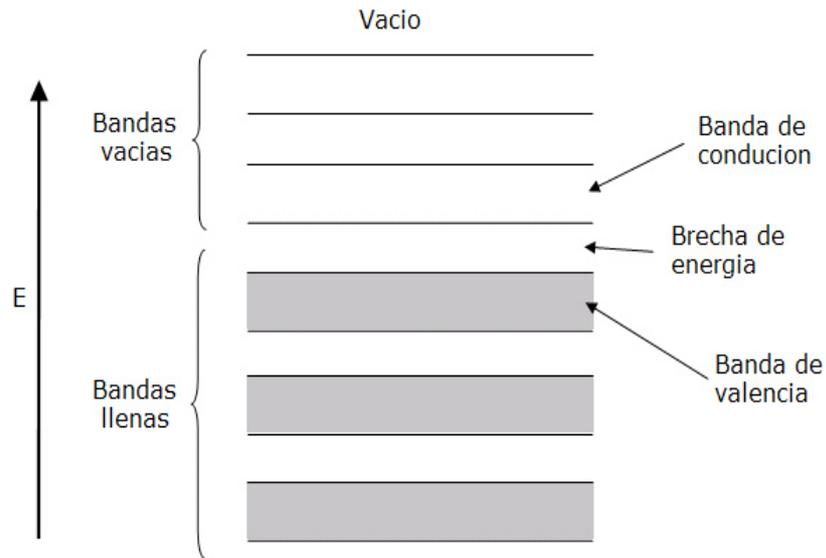


Figura 2.5. Estructura de bandas de un semiconductor.

La posición relativa de la banda de conducción y de valencia (alineamiento de bandas) es determinada por la afinidad del electrón. Para un semiconductor, la afinidad del electrón como se muestra en la figura 2.6 es la diferencia de energía entre el vacío y la banda de conducción [10].

Al unir dos semiconductores con diferentes brechas de energía para formar una heteroestructura, cada semiconductor de esta estructura cuenta con su propia banda de valencia y banda de conducción pero en diferentes niveles de energía, dependiendo de la afinidad del electrón, como vemos en la figura 2.6, la variación puede ser muy grande uno respecto al otro.

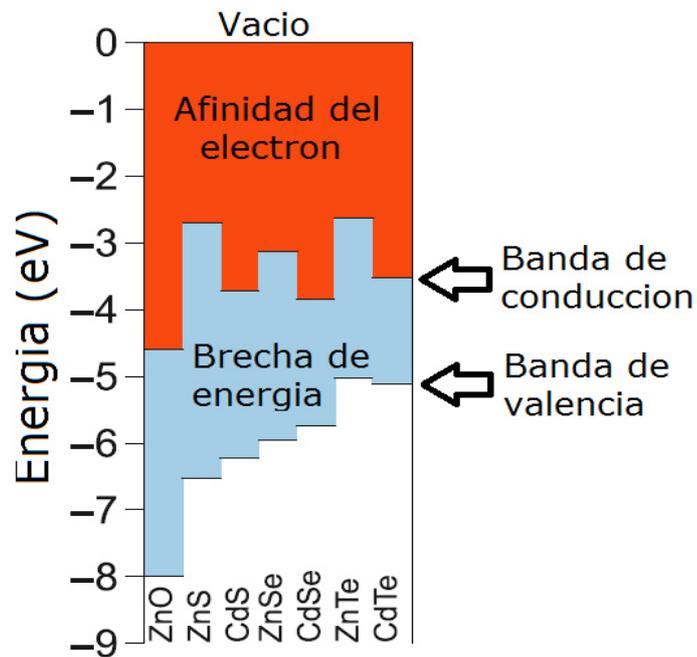


Figura 2.6. Posición de la banda de conducción y la banda de valencia determinados por la afinidad del electrón en varios semiconductores.

Debido a esta diferencia, se pueden clasificar las heteroestructuras en dos tipos, partiendo de la diferencia entre las bandas de valencia y las bandas de conducción de los semiconductores a unir.

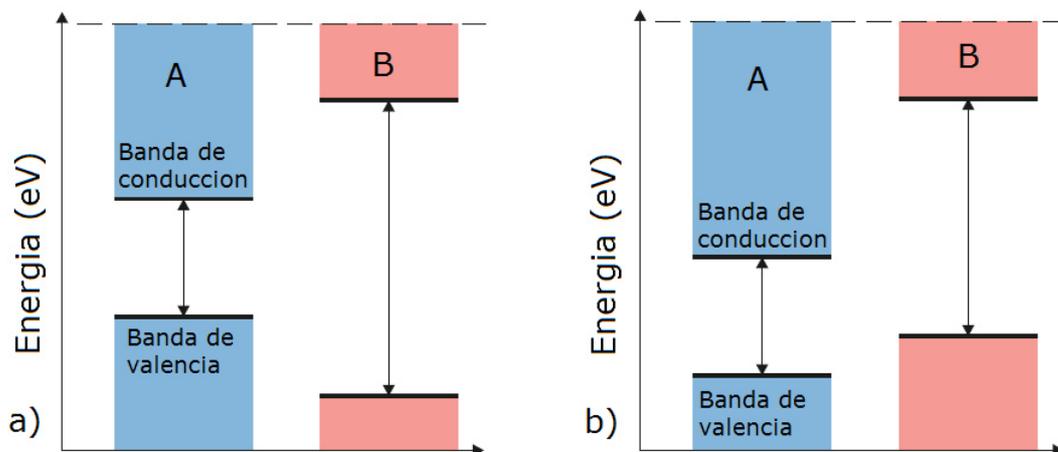


Figura 2.7. Diferentes tipos de heteroestructuras: a) tipo I, b) tipo II. (M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors*, 2nd ed. Springer)

En la Figura 2.7, se muestran los dos tipos de heteroestructuras más comunes, el inciso a) es un ejemplo de heteroestructura tipo I, tenemos el material A y el material B, si la brecha de energía de uno de los materiales, por ejemplo el de A esta totalmente contenido dentro de la brecha del material B, entonces se dice que la heteroestructura es tipo I.

En las estructuras tipo II (b) la banda de conducción, del material A, se encuentra por debajo de la banda de conducción del material B, y lo mismo ocurre con la banda de valencia, así como que ambos borde de conducción este por encima de los de valencia, entonces la heteroestructura se llama tipo II.

Los electrones y los huecos pueden ser confinados en el interior de las heteroestructuras que tiene alineación de bandas tipo I, lo cual permite su uso en aplicaciones de fotoluminiscencia. Para las que tienen alineación de banda tipo II, este tipo de alineación contribuye a la separación de electrones y huecos, permitiendo un incremento en el tiempo de vida de las cargas minoritarias, lo que brinda ventajas en actividades fotocatalíticas y permite aplicaciones en tecnología fotovoltaica. La heteroestructura formada por el ZnO:Al y el ZnS que se plantea formar en este trabajo, es del tipos II lo que concuerda con el uso que se plantea dar en dispositivos fotovoltaicos [10].

El ZnO es uno de los semiconductores que se usan para formar heteroestructuras, sobre este se deposita algún elemento o compuesto, se puede tener al ZnO en alguna forma de nanoestructura como puede ser nanotubos [11], nanorods [12] o nanowires [13].

En este trabajo se plantea usar los semiconductores el ZnO y ZnS, con brechas de energía de 3.37 y 3.67 eV, respectivamente. Estos materiales han sido investigados por sus amplias aplicaciones

tales como sensores, láser, celdas solares y fotocatalizadores, debido principalmente a que ambos poseen excelentes propiedades optoelectrónicas. En investigaciones recientes se han usado estos dos semiconductores para formar una heteroestructura ZnO/ZnS, debido a que muestran propiedades optoelectrónicas superiores en comparación a las propiedades que presentan estos semiconductores por si solos.

Algunos ejemplos de heteroestructuras formadas por estos dos semiconductores:

En 2009 Ming-Yen Lu et al. [13] sintetizaron nanocables (nanowires) de ZnO/ZnS mediante evaporación térmica en un horno de tubo bajo condiciones controladas. Partieron de que el ZnO y el ZnS tienen la misma estructura cristalina tipo wurzita. La heteroestructura mostró tener propiedades piezoeléctricas, por lo cual ellos proponen este mecanismo como un futuro nanogenerador.

En el 2015 Jalal Rouhi et al. [14] desarrollaron un nuevo tipo de heteroestructura con alta antireflexión de ZnO/ZnS. Esta nanoestructura tiene una forma de nanocono tipo núcleo/corteza (core-shell), la cual fue sintetizada mediante soluciones acuosas. Las mediciones de absorción óptica y espectro de reflectancia muestran propiedades superiores a las estructuras de ZnO, por lo cual se aplicó a una celda solar logrando mejorar la eficiencia.

Referencias

1. Anderson Janotti and Chris G Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009) 126501.
2. Hadis Morkoç and Ümit Özgür. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim .
3. P.S. Shewale, N.K. Lee, S.H. Lee, K.Y. Kang, Y.S. Yu. *Ti doped ZnO thin film based UV photodetector: Fabrication and characterization*. *Journal of Alloys and Compounds* 624 (2015) 251–257.
4. Sanjoy C. Das, Robert J. Green, Jiban Podder, Tom Z. Regier, Gap Soo Chang, and Alexander Moewes. Band Gap Tuning in ZnO Through Ni Doping via Spray Pyrolysis. *J. Phys. Chem. C* (2013), 117, 12745–12753.
5. Harald Hagendorfer , Karla Lienau , Shiro Nishiwaki , Carolin M. Fella , Lukas Kranz , Alexander R. Uhl , Dominik Jaeger , Li Luo , Christina Gretener , Stephan Buecheler , Yaroslav E. Romanyuk , and Ayodhya N. Tiwari. Highly Transparent and Conductive ZnO:Al Thin Films from a Low Temperature Aqueous Solution Approach. *Adv. Mater.* (2014), 26, 632–636.
6. R.A. Mereua, S. Marchionnab, Donnea, L. Cionteac, S. Binettia, M. Acciarria. ZnO:Al/i-ZnO bi-layers deposited on large substrates by pulsed D.C. magnetron sputtering for chalcogenide photovoltaics. *Ceramics International*, 40, (2014), 14595–14599.
7. Henry Hung-Chun Lai, Tahseen Basheer, Vladimir L. Kuznetsov, Russell G. Egdell, Robert M. J. Jacobs, Michael Pepper, and Peter P. Edwards. Dopant-induced bandgap shift in Al-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. *Journal of Applied Physics* 112, 083708 (2012).

8. Xiaosheng Fang, Tianyou Zhai, Ujjal K. Gautam, Liang Li, Limin Wu, Yoshio Bando, Dmitri Golberg. ZnS nanostructures: From synthesis to applications. *Progress in Materials Science* 56 (2011) 175–287.
9. Taizo Kobayashi, Toyokazu Kumazawa, Zacharie Jehl LiKao, Tokio Nakada. Post-treatment effects on ZnS(O,OH)/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells deposited using thioacetamideammonia based solution. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 123 (2014) 197–202
10. M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors*, 2nd ed., Graduate Texts 139 in Physics, DOI 10.1007/978-3-642-13884-3 6, c Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2010).
11. Fang-Xing Xiao. *Construction of Highly Ordered ZnO–TiO₂ Nanotube Arrays (ZnO/ TNTs) Heterostructure for Photocatalytic Application*. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2012), 4, 7055–7063.
12. Michael W. Murphy, P. S. Grace Kim, Xingtai Zhou, Jigang Zhou, Martin Coulliard, Gianluigi A. Botton and Tsun-Kong Sham. *Biaxial ZnO-ZnS Nanoribbon Heterostructures*. (2009) American Chemical Society 2009, 113, 4755–4757.
13. Ming-Yen Lu, Jinhui Song, Ming-Pei Lu, Chung-Yang Lee, Lih-Juann Chen, and Zhong Lin Wang. *ZnO /ZnS Heterojunction and ZnS Nanowire Arrays for Electricity Generation*. American Chemical Society VOL. 3 ▪ NO. 2 ▪ 357–362 ▪ (2009).
14. Jalal Rouhi, Mohamad Hafiz Mamat, C. H. Raymond Ooi, Shahrom Mahmud and Mohamad Rusop Mahmood. *High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells Based on Morphology-Controllable Synthesis of ZnO–ZnS Heterostructure Nanocone Photoanodes*. *journal.pone.0123433* (2015)

Metodología experimental

3. Introducción

Las estructuras de películas delgadas son aplicadas en un gran número de tecnologías debido a sus propiedades únicas como alta transmitancia, alta conductividad, entre otros. Entre todos los materiales para formar este tipo de estructuras llamadas heteroestructura, el ZnO y el ZnS emergen como materiales promisorios.

3.1. Preparación de películas delgadas de ZnO y ZnO:Al por medio de roció pirolítico

Las películas delgadas de ZnO:Al fueron depositadas empleando la técnica de roció pirolítico, la figura 3.1 muestra el equipo usado tanto para depositar las películas de ZnO:Al como las de ZnO:Al/ZnS, sobre sustratos de vidrios como soporte físico para las películas (Corning) con dimensiones de 72 mm x 25 mm x 1.1 mm.

Basados en reportes de literatura, además de resultados previos a otras temperaturas, se eligió la temperatura de 450 °C, para la síntesis temperatura a la cual se sintetizaron todas las películas. Una vez que se obtuvo la película, se le aplicó un tratamiento térmico en un horno de vacío.



Figura 3.1. Equipo de roció pirolítico.

La preparación de la solución precursora para la síntesis de ZnO:Al se partió de acetato de zinc como precursor disuelto en agua destilada, variando la concentración del precursor de 0.1, 0.2 y 0.4M; se agregó alcohol etílico en proporción de 90 % alcohol y 10 % agua; para evitar la formación de cristales en la solución se agregó ácido acético partiendo de unas pocas gotas hasta encontrar que agregando un 10 % de volumen, se obtenían los mejores resultados. Los volúmenes de la solución que se manejaron fueron de 150 ml, 300 ml y 500 ml. Para agregar el aluminio como agente dopante se agregó a la solución cloruro de aluminio en porcentajes en peso de 3 %.

En la siguiente tabla se muestran las películas de ZnO y ZnO:Al que se tomaron en cuenta para la escritura de esta tesis, las condiciones de composición y depósito.

Muestra	Solución ml	ZnO M	Al %	Tratamiento térmico (condición)
A	150	0.1	3	Sin tratamiento
B	150	0.4	3	Sin tratamiento
C	150	0.2	3	Sin tratamiento
D	150	0.2	3	Horno (350°C, 1 hora)
E	150	0.2	3	Horno de vacío (350°C, 1 hora)
F	300	0.4	3	Horno de vacío (350°C, 1 hora)
G	500	0.1	3	Horno de vacío (350°C, 1 hora)

Tabla 4. Muestras de ZnO:Al

3.1.1. Preparación de la heteroestructura de películas delgadas de ZnO:Al/ZnS por medio de roció pirolítico

La preparación de la heteroestructura se llevó a cabo mediante el depósito sobre las películas de ZnO:Al que mejores propiedades eléctricas y ópticas mostraron. Sobre estas se depositó ZnS; el depósito se realizó partiendo del alcohol propílico como disolvente para el cloruro de zinc, para agregar el zinc en el compuesto; para añadir el azufre se utilizó tiourea, el volumen de la solución usado fue de 100, 200 y 500 ml, variando la concentración en 0.1 y 0.2M.

Muestra	Solución ml	ZnO:Al M	Al %	Solución ml	ZnS M
H	150	0.2	3	100	0.1
I	300	0.4	3	100	0.1
J	500	0.1	3	100	0.1
K	500	0.1	3	200	0.2
L	500	0.1	3	500	0.2

Tabla 5. Muestras de ZnO:Al/ZnS

3.1.2. Tratamiento Térmico

Tanto las películas de ZnO:Al, así como la heteroestructura de ZnO:Al/ZnS, recibieron tratamiento térmico bajo diferentes condiciones, las cuales se muestran a continuación:

- ⌚Atmósfera de vacío (4×10^{-3} Torr) a 350°C por 1 hora.
- ⌚En horno convencional a 350 °C por 1 hora.

3.2 Resultados y Discusión

3.2.1. Análisis estructural

Este análisis se llevó a cabo utilizando la técnica de difracción de rayos X. La identificación de la fase o fases se realizó mediante la comparación de los difractogramas con los patrones (PDF), se comparó la posición 2θ de los picos así como la relación de las intensidades, las mediciones se realizaron con rangos de 20° a 70° .

A partir del análisis del pico más intenso de XRD se calculó el tamaño de grano de las muestras.

Espectros ZnO:Al

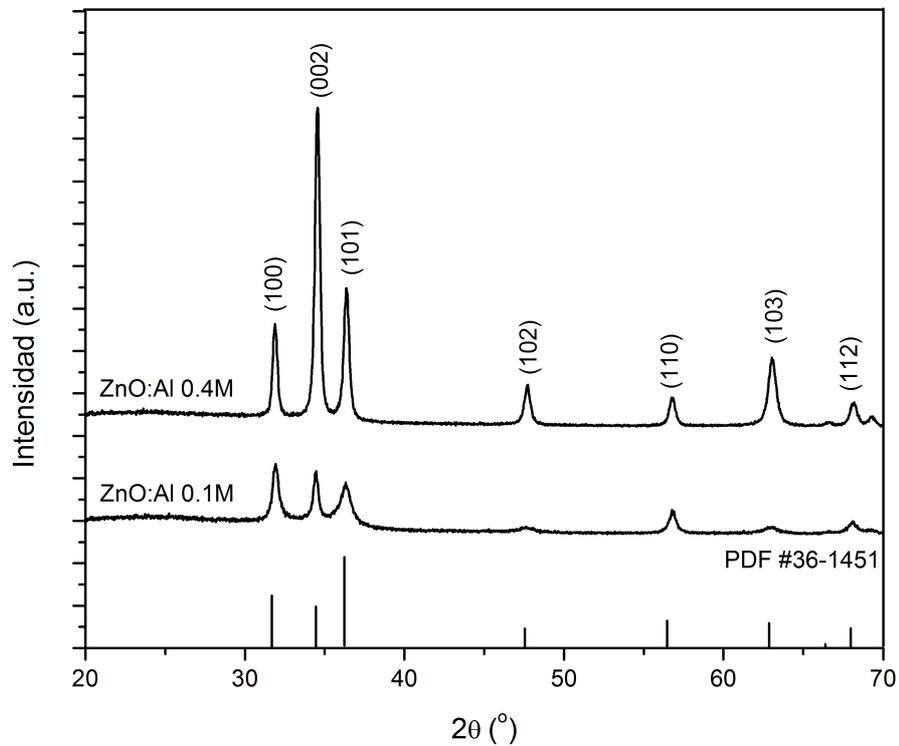


Figura 3.2. Patrón de difracción de la muestra A y B.

Los espectros de la figura 3.2, son de las muestras A y B, las cuales tienen como condiciones el mismo volumen (150 ml) y se doparon con el mismo porcentaje (3 %), la única diferencia entre las dos, es la concentración de molaridad, ya que para la muestra A se tiene 0.1 M y para la muestra B es de 0.4 M.

El patrón de difracción de demostró que las películas son policristalinas debido a que ambas muestras presentaron picos correspondientes a los planos (100), (002), (101), (102), (103), (112), (100), se observa que las muestras A y B consiste de ZnO, de acuerdo con el patrón PDF#36-1451, el cual posee una estructura tipo hexagonal wurzita.

Además, también se observa que la muestra B con una molaridad de 0.4 M exhibe un pico en la posición $2\theta=34.4$, presentando una orientación preferencial en el plano (002), esta orientación se debe a que este plano tiene una menor tensión superficial lo que genera un mayor crecimiento en esta dirección, lo cual es común en películas de ZnO, como ha sido reportado por M. Baneto et al. en 2014[1]. La intensidad del pico de difracción es mayor en comparación con la película de molaridad menor (0.1 M), lo que nos indica el tamaño de grano mayor, 19 nm para la muestra con 0.1M y 23 nm para la muestra de 0.4M.

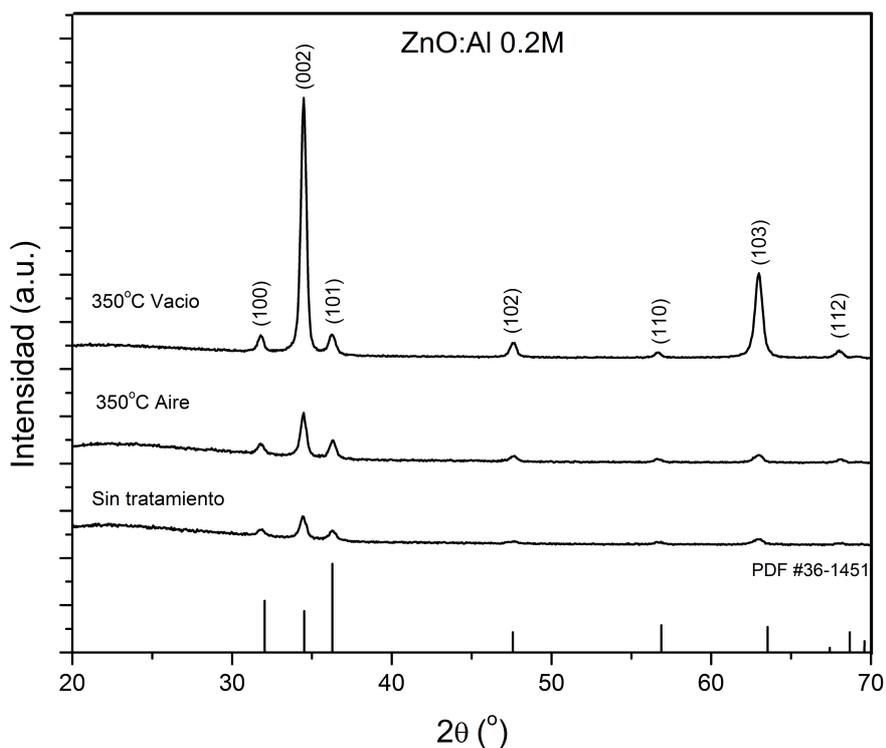


Figura 3.3. Patrón de difracción de la muestra C, D y E.

En la figura 3.3 se observa que al aplicar tratamiento térmico a 350 °C por 1 hora, en aire y en vacío, se obtienen las mismas fases independientemente de la atmósfera de tratamiento térmico, esto es, consiste de ZnO, de acuerdo con el patrón PDF#36-1451, el cual posee una estructura hexagonal tipo wurzita.

El efecto del tratamiento térmico se puede ver en los espectros de difracción, aunque la diferencia de la muestra sin tratamiento y con tratamiento en aire a 350 °C es mínima; sin embargo, en la muestra con tratamiento en vacío a 350 °C se puede observar un incremento en la intensidad de los picos sobretodo, en los planos (002) y (103). Estos resultados han si obtenidos por Jwayeon K. et al. en 2010 [2], en los cuales mostraron que al darle tratamiento térmico en vacío a las películas de ZnO, estas mostraron un pico de mayor intensidad en la posición $2\theta = 34.4$ correspondiente al plano [002], confirmado que las películas de ZnO muestran una preferencia a la orientación en el eje c, además indicando un incremento en el tamaño de grano.

Este aumento en la cristalinidad al hacer un tratamiento térmico en vacío se debe a que los defectos de zinc y oxígeno se re-enlazan en los límites y los granos adyacentes se combinan con la energía que provee la temperatura esto lleva a un incremento en el tamaño de grano y por lo tanto un aumento en el grado de cristalinidad.

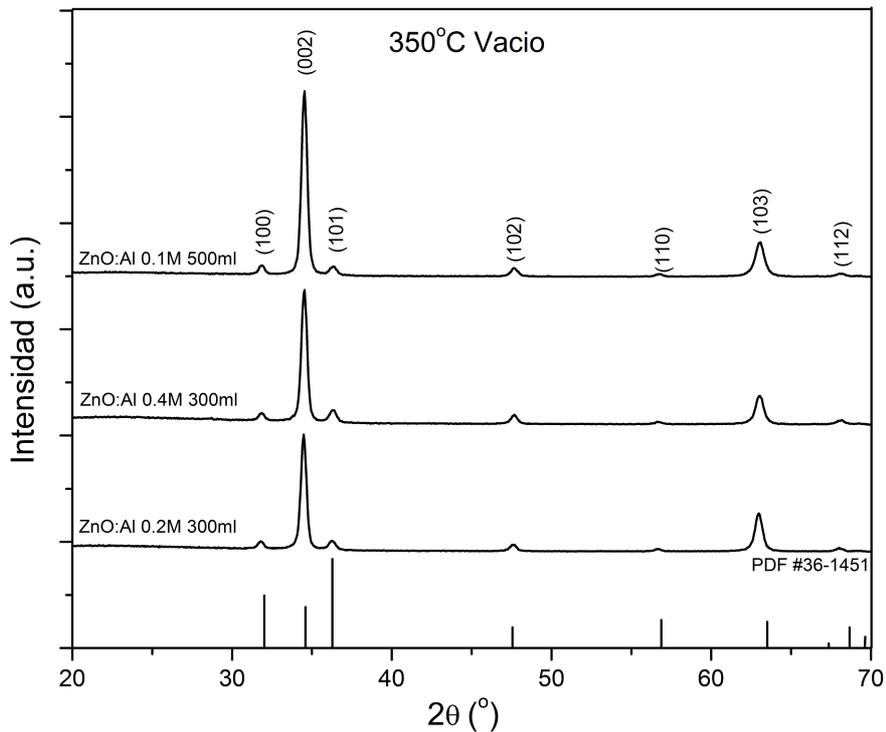


Figura 3.4. Patrón de Difracción de la Muestra E, F y G.

En la figura 3.4 se observa que al aplicar tratamiento térmico a 350 °C por 1 hora en vacío a diferentes volúmenes y concentraciones, se obtiene la misma fase, la cual consiste en ZnO, de acuerdo con el patrón PDF#36-1451.

En las tres muestras se encontraron todos los picos correspondientes a la fase wurzita del óxido de zinc, aunque la muestra G, la cual consta de una molaridad de 0.1M y un volumen de 500 ml mostró una mayor intensidad en los planos (002) y (103).

Espectros ZnO:Al/ZnS

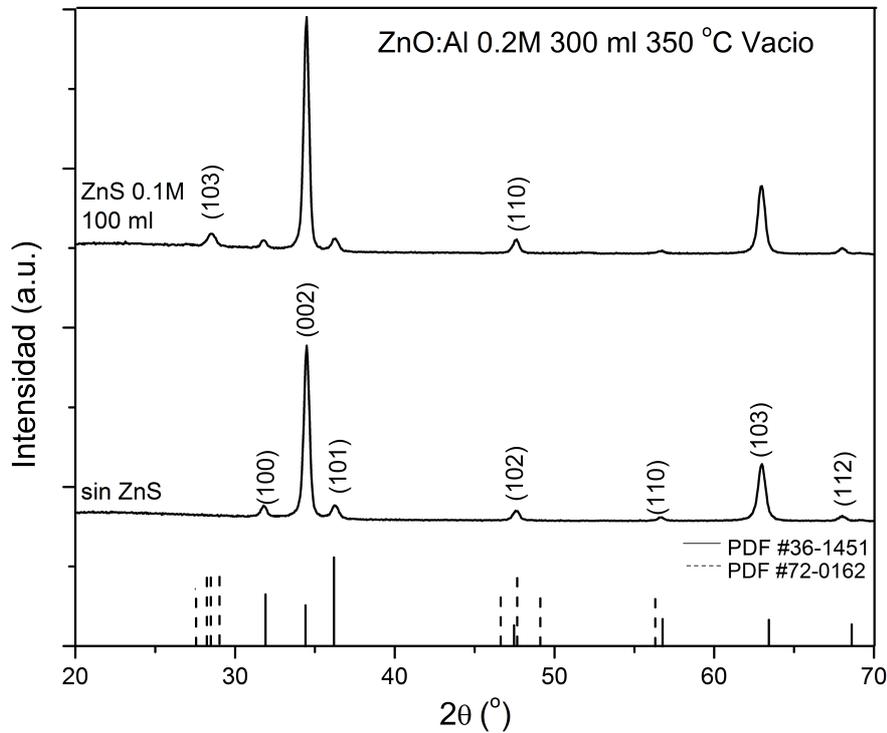


Figura 3.5. Patrón de Difracción de la Muestra E y H.

En los espectros de la figura 3.5, se muestra el patrón de difracción de la muestra E que consiste de ZnO, de acuerdo con el patrón PDF#36-1451.

También se muestra el patrón de la película después que se depositó ZnS, se puede observar que la muestra H mostró picos correspondientes a los planos (103) y (110). La principal diferencia es el plano de difracción (103) el cual no se encuentra en la película de ZnO; se encontró mediante el estudio de los planos de difracción que coincide con el patrón PDF#72-0162, que consiste en sulfuro de zinc y el cual tiene un estructura wurzita tipo hexagonal.

En 2014 T. Dedova et al. [3] obtuvieron la misma estructura hexagonal tipo wurzita depositando ZnS por el mismo método de rocío pirolítico, usaron temperaturas en el rango de 400 °C a 600 °C.

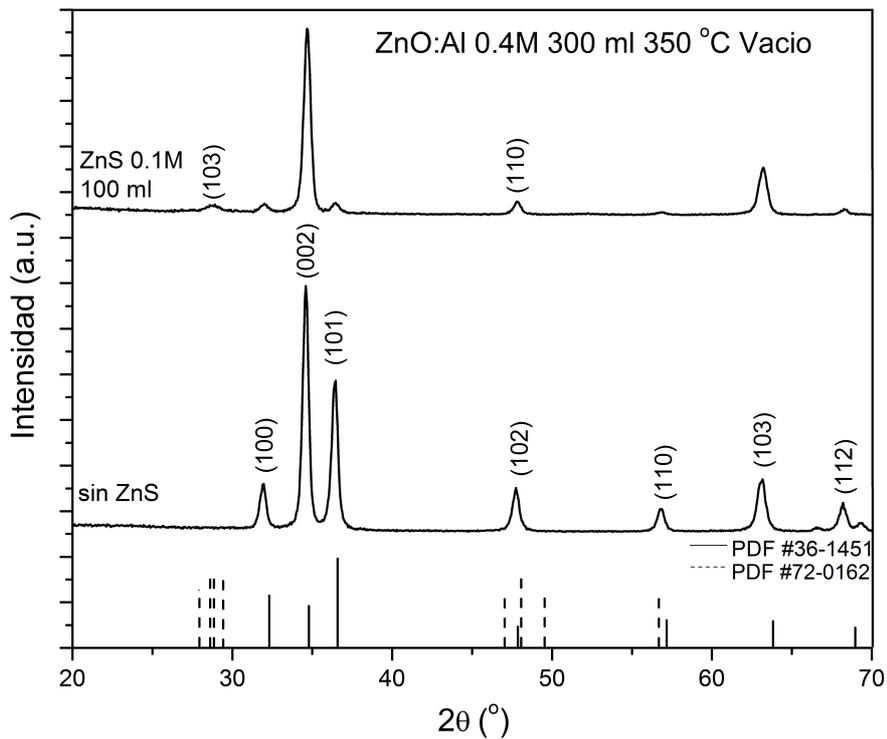


Figura 3.6. Patrón de Difracción de la Muestra F y I.

En la figura 3.6, en la muestra F se obtienen las mismas fases, esto es, ZnO, que concuerda con el patrón PDF#36-1451.

Además se muestra el patrón de la película después que se depositó ZnS, se puede observar que la muestra I presentó picos correspondientes a los planos (103) y (110). En esta difracción también está presente el plano de difracción (103), plano principal que coincide con el patrón PDF#72-0162, que consiste en sulfuro de zinc y el cual tiene un estructura hexagonal tipo wurzita, aunque en menor intensidad que en la muestra H.

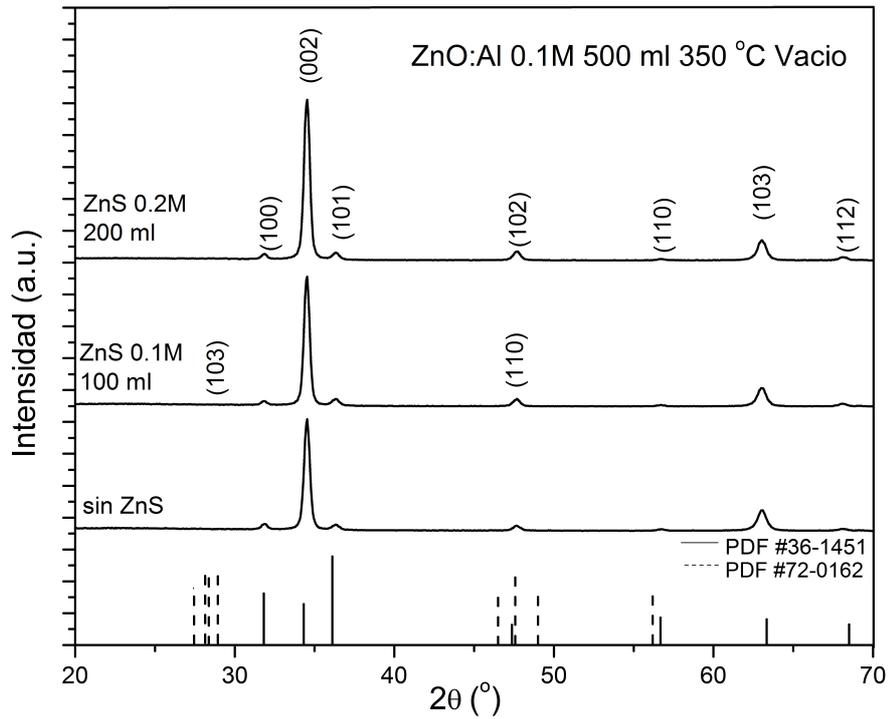


Figura 3.7. Patrón de Difracción para la muestra G, J y K.

En los patrones anteriores de difracción de las películas multicapas ZnO:Al/ZnS donde se depositó el mismo volumen de ZnS sobre las películas de ZnO:Al se encontraron las fases ZnO y la fase ZnS; aunque de una manera muy tenue, se cree que se debe principalmente a la diferencia de volumen entre los depósitos de ZnO:Al y ZnS.

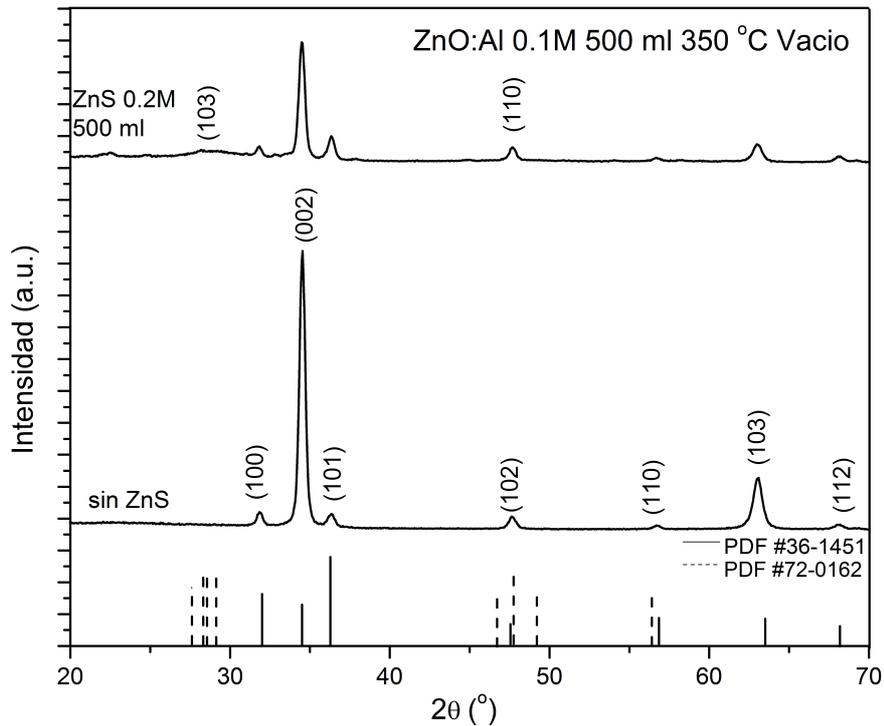


Figura 3.8. Patrón de Difracción de la Muestra G y L.

En la figura 3.8, la difracción mostró que la cantidad del volumen desempeña un papel importante, debido a que al aumentar el volumen de la solución de sulfuro de zinc hasta igualar la cantidad usada para depositar el óxido de zinc, como es el caso de la muestra L (500 ml), ya que en este difracción aparece de manera más clara el plano de difracción (103), correspondiente a el ZnS, en comparación con la muestras de menor volumen de depósito, además se pueden observar picos correspondientes a los planos (103) y (110), como en las muestras de ZnO, el plano principal que coincide con el patrón PDF#72-0162. Liang Chu et al. 2014 [4] obtuvieron el mismo patrón al formar nanoestructuras mediante la combinación ZnS y ZnO aunque usaron un método distinto de síntesis.

Los tamaños de grano de las muestras de ZnO:Al y ZnO:Al/ZnS obtenidos son mostrados en la tabla 6.

Muestra	β	2θ	θ	D (nm)
A	0.4	31.93	15.96	19
B	0.36	34.55	17.27	23
C	0.42	34.44	17.21	20
D	0.48	34.48	17.24	17
E	0.36	34.48	17.24	23
F	0.36	34.55	17.27	23
G	0.36	34.55	17.27	23
H	0.36	34.48	17.24	23
I	0.48	34.66	17.33	17
J	0.42	34.55	17.27	20
K	0.42	34.55	17.27	20
L	0.42	34.48	17.24	20

Tabla 6. Tamaño de cristal de las muestras

El promedio del tamaño de grano es de 20 nm, sobretodo en las muestras con ZnS se mostró un promedio más constante, resultado similar al mostrado por, Xin Zeng et al. en 2013 [5] los cuales depositaron películas de ZnS mediante roció pirolítico, obteniendo una fase wurzita hexagonal, y un promedio de tamaño de grano de 20 nm, confirmado estas mediciones mediante AFM y SEM.

3.2.2 Morfología

Las características morfológicas de las películas se obtuvieron utilizando el microscopio electrónico de barrido (SEM) y el microscopio de fuerza atómica (AFM).

SEM ZnO:Al

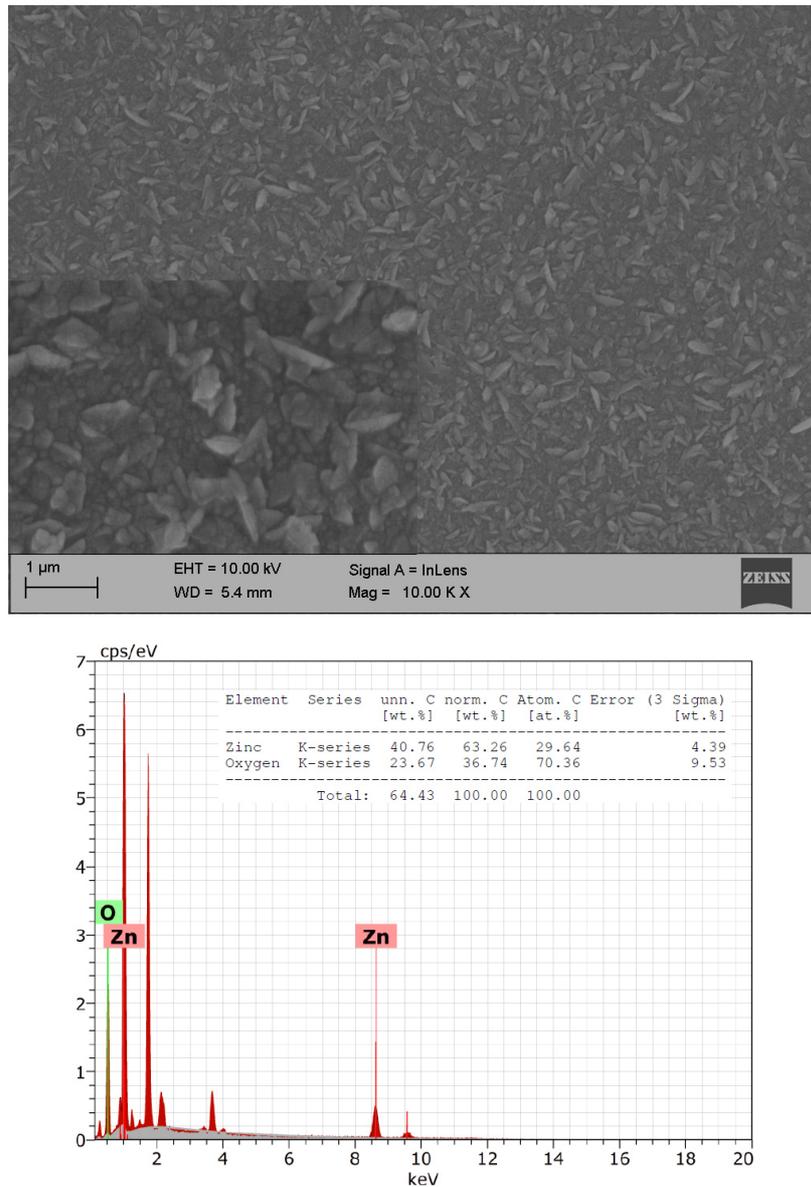


Figura 3.9. Micrografía de SEM a una magnificación de X10,000 y X60,000 para la muestra A. EDS de una sección.

La figura 3.9 es una micrografía de SEM para la muestra A (ZnO:Al, 150ml, 0.1M, sin tratamiento), a unos aumentos de X10,000 y X60,000, la cual tiene la molaridad de 0.1, menor en comparación con las otras muestras. Esta tiene muestra una superficie rugosa, con microestructuras con forma de hojuela uniforme rodeadas de pequeños granos, sin fronteras de grano

definidas y no se observa que este compacta. La rugosidad que muestra esta película causara un aumento en la absorción de la luz.

El análisis de EDS mostró una relación atómica de 0.30 para el zinc y 0.70 para el oxígeno.

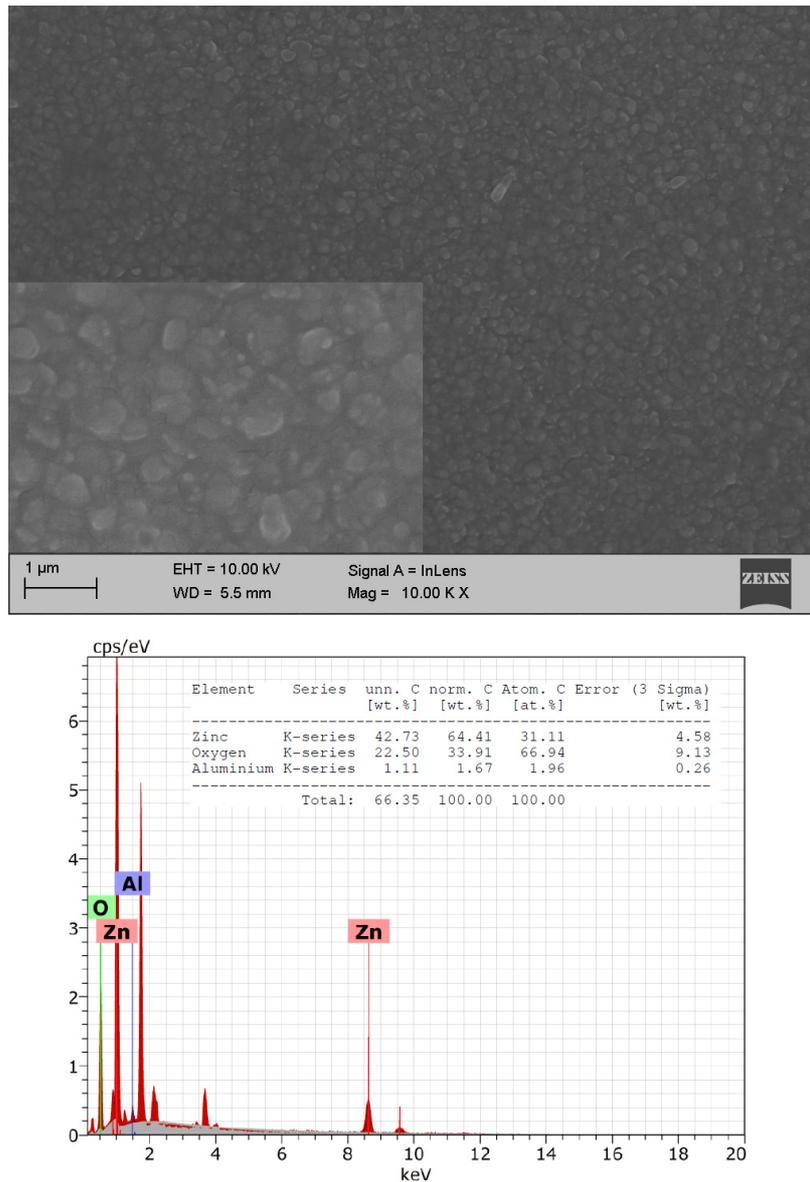
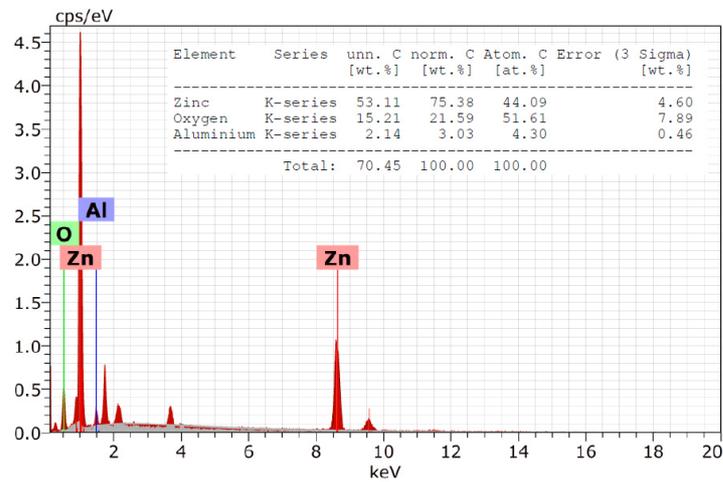
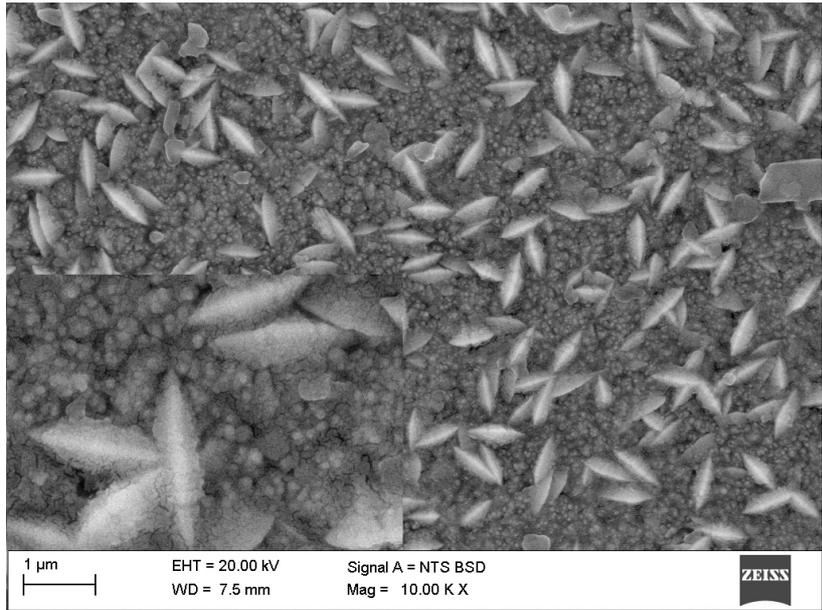


Figura 3.10. Micrografía de SEM a una magnificación de X10,000 y X60,000 para la muestra B. EDS de una sección.

En la micrografía de la figura 3.10 para la muestra B la cual contiene la molaridad más alta de todas las muestras que es de 0.4.

En esta muestra podemos observar una superficie bastante uniforme, formada por granos redondos, sin porosidad y uniforme con las fronteras de granos bien definidas. Estos granos grandes causan una disminución de la densidad de fronteras de grano lo cual da lugar a un aumento en la movilidad de los portadores y con ello la conductividad eléctrica.

El análisis de EDS mostró una relación atómica de 0.31 para el zinc, 0.67 para el oxígeno y un 0.2 para el aluminio.



3.11. Micrografía de SEM a una magnificación de X10,000 y X60,000 para la muestra C. EDS de una sección.

En la figura 3.11 se muestra la microestructura para la muestra C la cual tiene la molaridad de 0.2, se observa una superficie con una rugosidad parecida a la muestra A, aunque en menor medida; también una distribución continua de una microestructura con forma de hojuela sin variación de tamaño rodeado con pequeños granos, sin fronteras de grano definidas.

El análisis de EDS mostró una relación atómica de 0.44 para el zinc y 0.52 para el oxígeno y un 0.04 para el aluminio.

Las micrografías de SEM para el ZnO:Al muestran que hay una dependencia de la morfología de la superficie con respecto a la concentración de la solución como se puede ver en las anteriores micrografías, partiendo de una concentración baja de 0.1M lo cual nos genera una superficie muy rugosa, mostrando un ordenamiento al aumentar la concentración a 0.2M hasta lograr una superficie uniforme a una concentración de 0.4M. En 2010 N.L. Tarwal et al. [6] encontraron un comportamiento similar al depositar ZnO, demostrando que el tamaño de grano incrementa al aumentar la concentración del precursor en la solución.

SEM ZnO:Al/ZnS

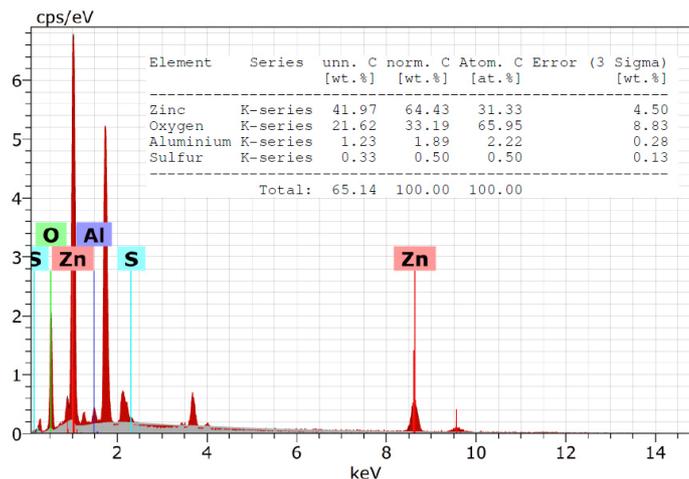
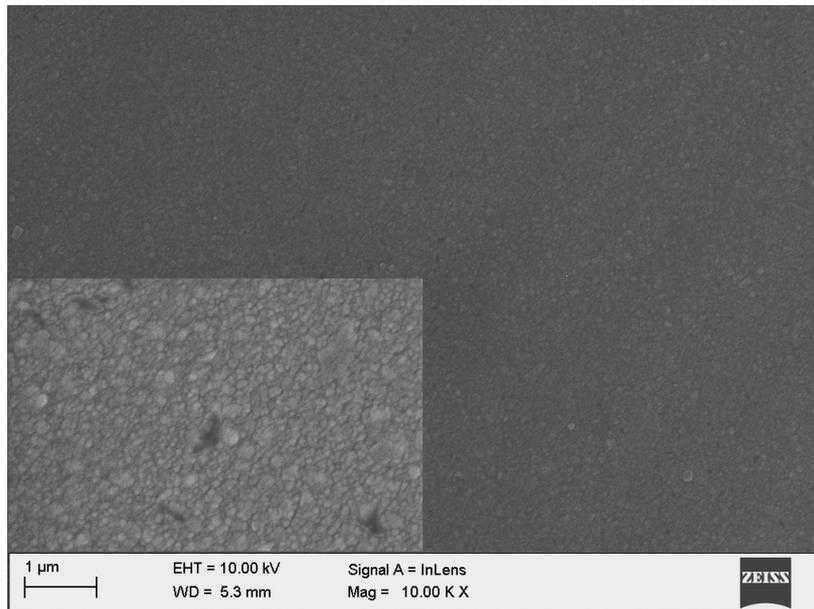


Figura 3.12. Micrografía de SEM a una magnificación de X10,000 y X60,000 para la muestra H. EDS de una sección.

En la figura 3.12 se muestra la microestructura para la muestra H, es la primera muestra en la que se depositó para formar la heteroestructura, esta muestra una superficie uniforme formada por granos de diferentes tamaños.

El análisis de EDS mostró una relación atómica de 0.315 para el zinc, 0.66 para el oxígeno y un 0.02 para el aluminio; el análisis

también indica un pequeño porcentaje de azufre de 0.005 sobre la superficie de la muestra.

AFM ZnO:Al

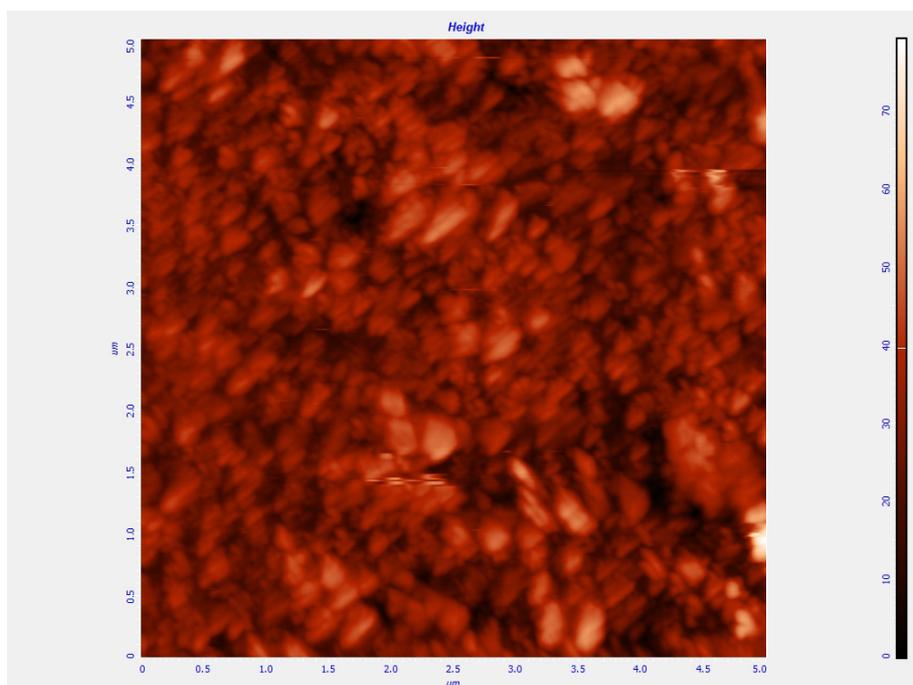


Figura 3.13. Micrografía de AFM para la muestra G. La escala es de 5μm.

En la micrografía AFM de la figura 3.13 para la muestra G (ZnO:Al, 0.1M, 500 ml, con tratamiento térmico de 350 °C en vacío una hora), en esta muestra podemos observar una superficie bastante uniforme, formada por granos grandes y con formas ovaladas. Esta micrografía muestra resultados parecidos a los resultados mostrados en SEM para la muestra de 0.4M en cuanto a granos grandes y uniformes, además en los tamaños de grano obtenidos mediante las mediciones de XRD demostraron poseer tamaños de grano similar.

AFM ZnO:Al/ZnS

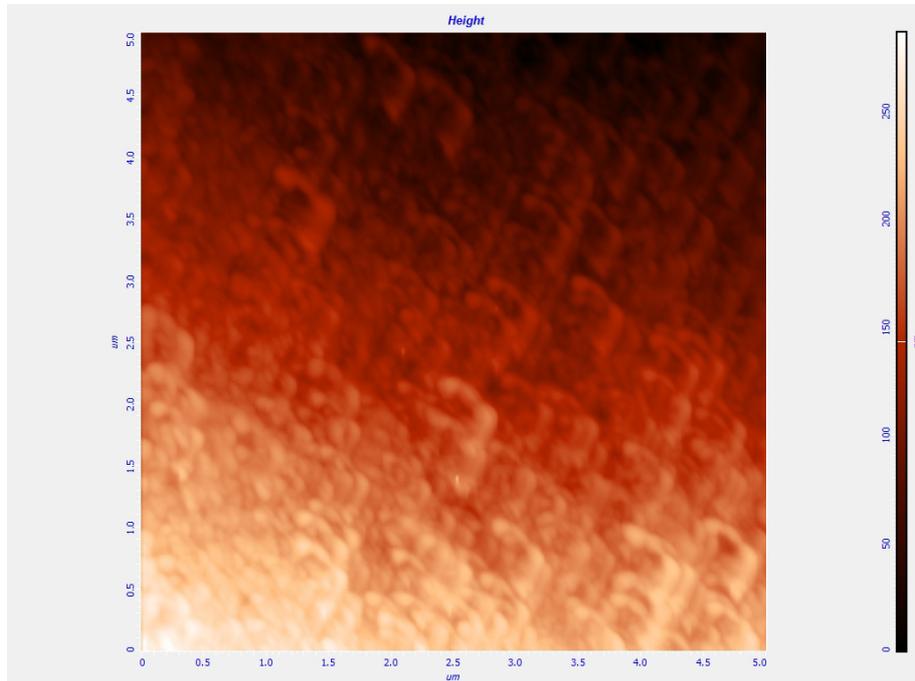


Figura 3.14. Micrografía de AFM para la muestra K. La escala es de 5 μ m.

En la segunda micrografía de AFM de la figura 3.14 se muestra la microestructura para la muestra K (ZnO:Al, 0.1M, 500 ml, + ZnS, 0.1M, 200 ml, con tratamiento térmico de 350 °C en vacío una hora), esta muestra una superficie uniforme de granos de tamaño pequeño y mediano en comparación con la muestra anterior que en, la cual no cuenta con depósito de ZnS.

Estos resultados son similares a los mostrados en la muestra SEM para el ZnS la cual muestra una superficie granular que coincide con los datos sobre el cambio en el tamaño de grano el cual indica que al depositar el sulfuro de zinc, este se deposita en granos de menor tamaño.

3.2.3. Análisis superficial y perfil de composición

La técnica utilizada para estos análisis fue la técnica de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X. Se usó para corroborar la formación del óxido de zinc y el sulfuro de zinc, además se hizo perfil de concentración de profundidad para ver el cambio de la composición de las heteroestructuras.

XPS ZnO:Al/ZnS

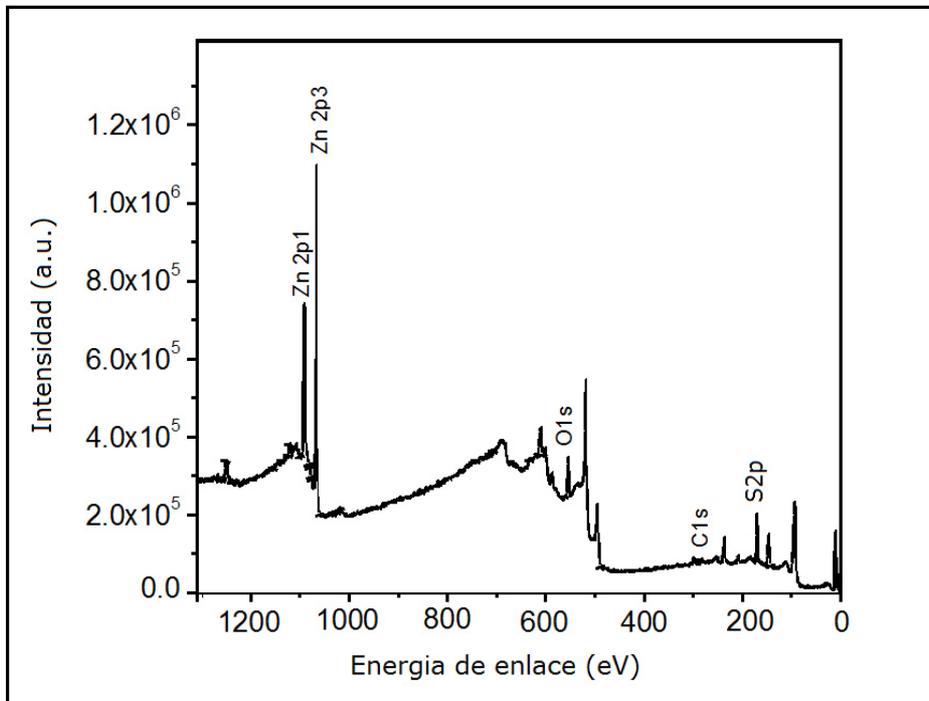


Figura 3.15. Espectro XPS general de la muestra L

En la figura 3.15 se presenta el espectro de la muestra L (ZnO:Al, 0.1M, 500 ml + ZnS, 0.2M, 500 ml, con tratamiento térmico de 350 °C en vacío por una hora), primero se le aplicó un decapado para remover las impurezas de la superficie, después se obtuvo un espectro general con un rango de energía de 0 hasta 1250 eV.

En el espectro general de la muestra L, se presentan patrones característicos de XPS para los elementos zinc, oxígeno y azufre; no se identificó aluminio en la muestra, además se encontró carbón el cual se atribuye a la exposición de la película a la atmósfera (carbón adventicio). Los picos Zn2p, O1s, y S2p fueron analizados en alta resolución y se muestran a continuación.

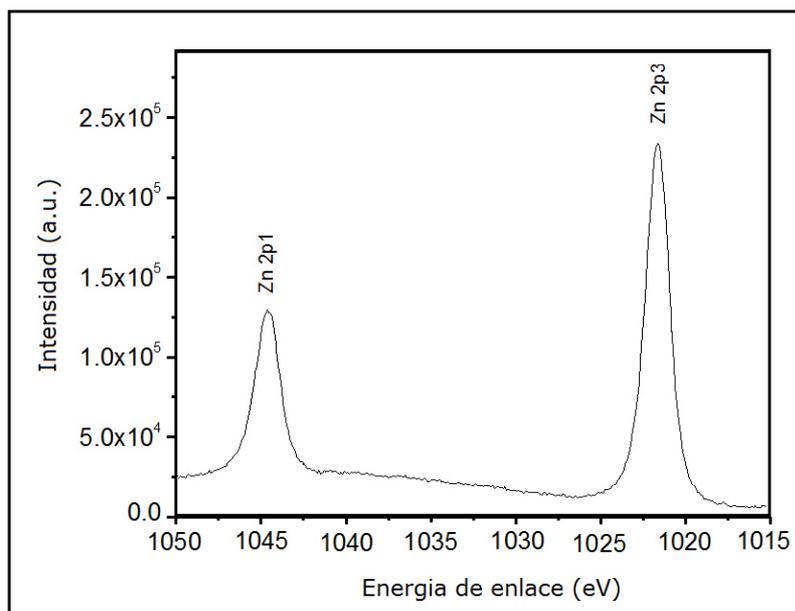


Figura 3.16. Espectro de alta resolución de Zn 2p para la muestra L

En la figura 3.16, correspondiente al espectro del Zn 2p se observan dos picos a 1021 eV y 1045 eV los cuales corresponden al doblete del Zn 2p (Zn $2p_{3/2}$ y Zn $2p_{1/2}$ respectivamente). La separación estándar de 23.1 eV lo cual confirma que la mayoría de los átomos de zinc tiene un estado de valencia de Zn+2, la separación estándar no cambia cuando el oxígeno es sustituido por el azufre, lo que sugiere que los átomos están en el mismo estado de oxidación como si fuera solamente ZnO en lugar de ZnS.

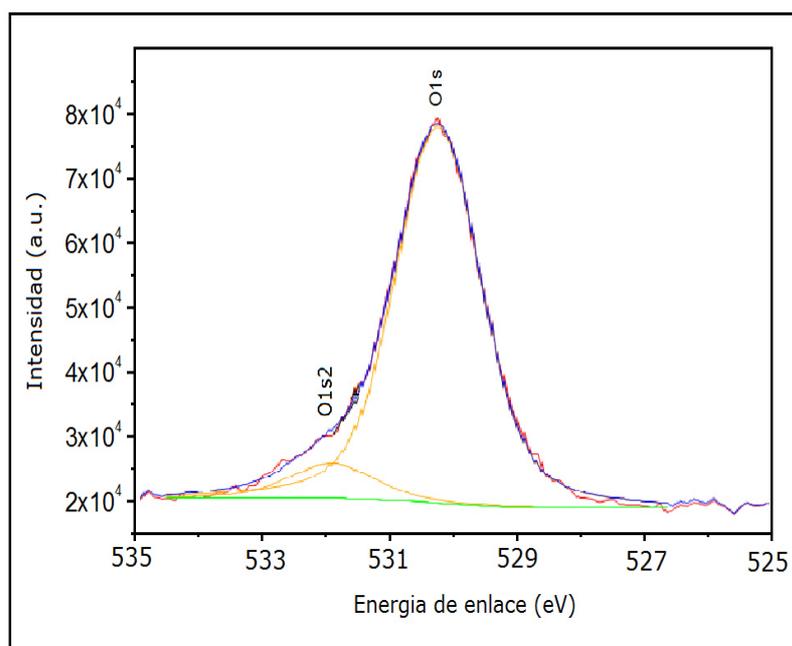


Figura 3.17. Espectro de alta resolución de O1 para la muestra L

En la figura 3.17, se observa que el espectro del O1s exhibe un pico a 530 eV, el cual se deconvolucionó encontrando dos picos a 530 eV y 532 eV. El pico de mayor intensidad a 530 eV es atribuido a los átomos de oxígeno correlacionados al ZnO, en comparación a la muestra anterior sin azufre no se observa algún cambio lo que indica que la incorporación de azufre en la película no altera significativamente la matriz de ZnO; el segundo pico de 532 eV es oxígeno incorporado en la superficie como contaminación de la atmosfera.

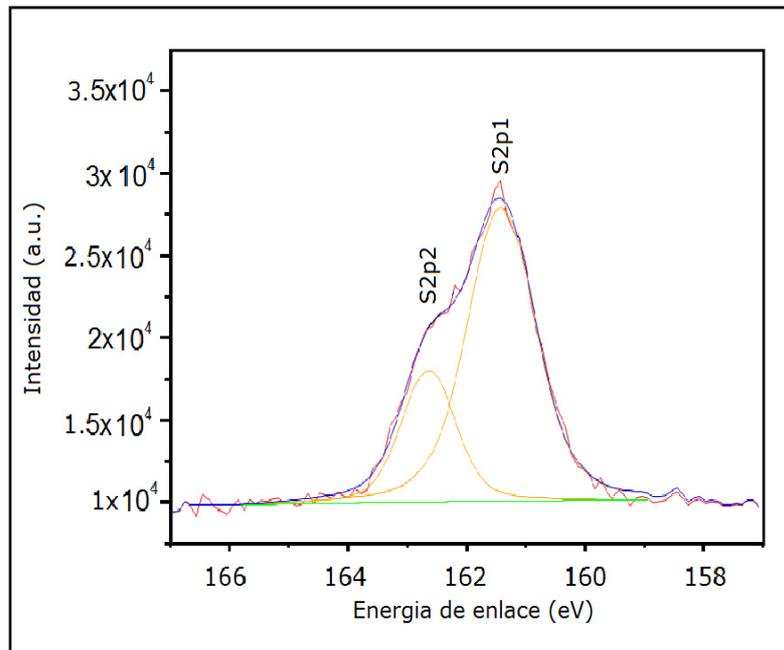


Figura 3.18. Espectro de alta resolución de Sp2 para la muestra L

En la figura 3.18, vemos el espectro del S2p exhibe un pico principal a 161 eV, el cual se deconvolucionó y se encontraron que dos picos el primero de mayor intensidad a 161.4 eV correspondiente a S2p, este pico es atribuido al sulfuro enlazado con el zinc, la relación de tamaño entre picos es 2:1 y la separación de los picos de 1.1 eV lo cual concuerda con la formación de ZnS como lo reporto en 2012 R. R. Thankalekshmi et al. [7].

XPS ZnO:Al

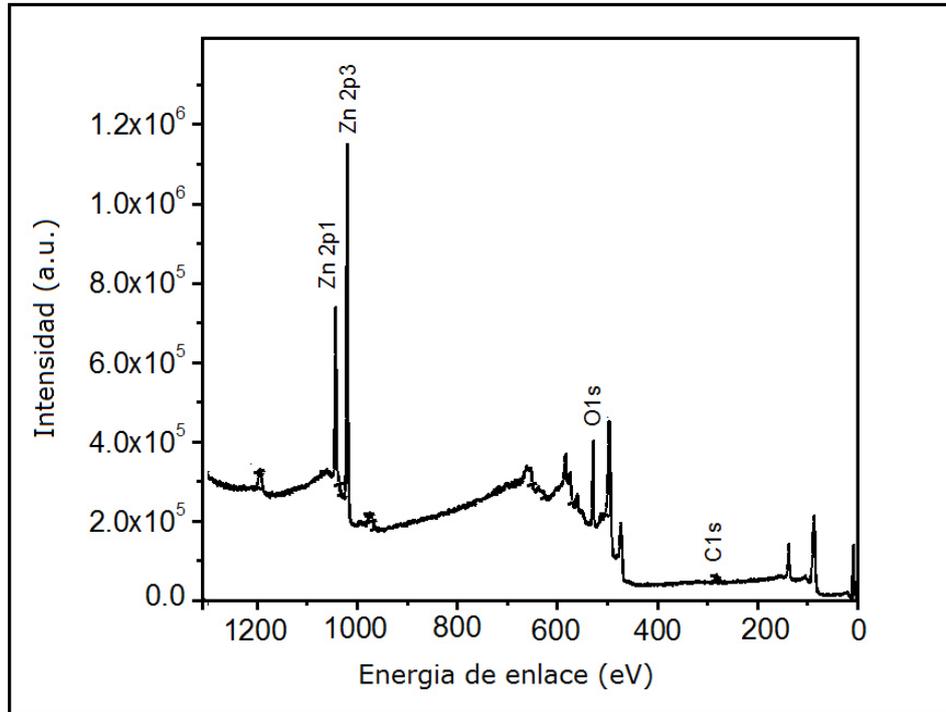


Figura 3.19. Espectro XPS general de la muestra G

Para analizar la muestra G (ZnO:Al, 0.1M, 500 ml, con tratamiento térmico de 350 °C en vacío una hora), primero se le aplicó un decapado para remover las impurezas de la superficie, después se obtuvo un espectro general con un rango de energía de 0 hasta 1250 eV.

En la figura 3.19 se muestra el espectro general de la muestra G, en este espectro se identificaron los patrones de XPS para los elementos zinc y oxígeno, no se identificó aluminio en la muestra, además se encontró carbón el cual se atribuye a la exposición de la película a la atmósfera (carbón adventicio).

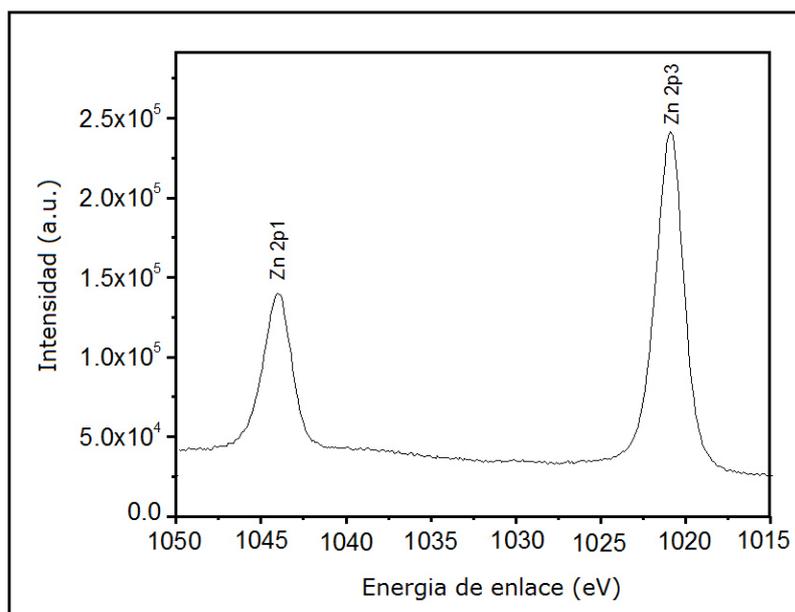


Figura 3.20. Espectro de alta resolución de Zn 2p

En la figura 3.20, correspondiente al espectro del Zn 2p exhibe dos picos a 1021.81 eV y 1044.28 eV los cuales corresponden al doblete del Zn 2p (Zn 2p_{3/2} y Zn 2p_{1/2} respectivamente) con una separación de 23.1 eV, la cual concuerda con la separación estándar de 23.1 eV. Esto confirma que la mayoría de los átomos de zinc tiene un estado de valencia de Zn+2 dentro de la matriz de ZnO. Resultados similares fueron reportados por Ortel et al. en 2013 [8].

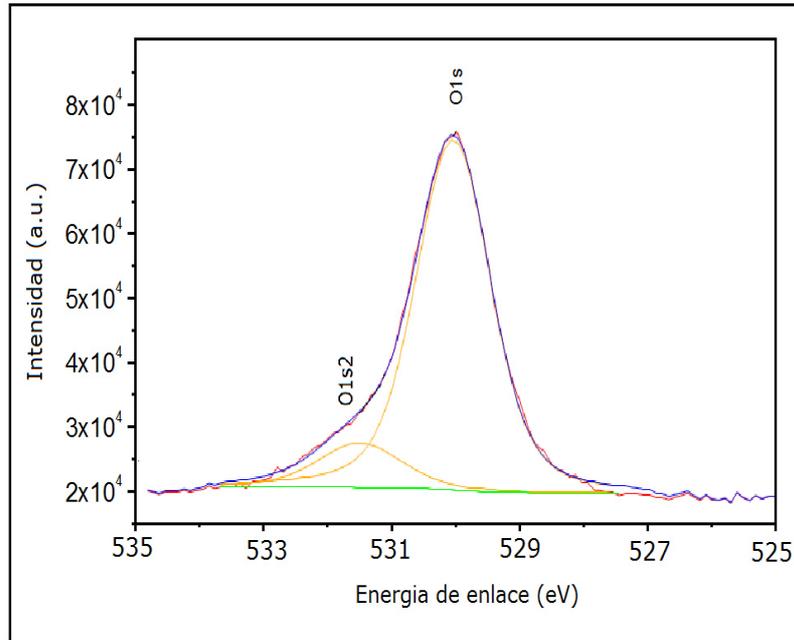


Figura 3.21. Espectro de alta resolución de O1s

En la figura 3.21, se observa que el espectro del O1s; exhibe un pico a 529.88 eV, el cual se deconvolucióno encontrando dos picos a 530 eV y 532 eV. El pico de menor energía de enlace es atribuido a los iones de oxígeno(O-2) en la estructura wurtzita del arreglo iónico hexagonal enlazado con el ion Zn^{+2} para formar el óxido de zinc, el segundo pico de 532 eV es oxígeno incorporado en la superficie (N.L. Tarwal et al. en 2013 [9]).

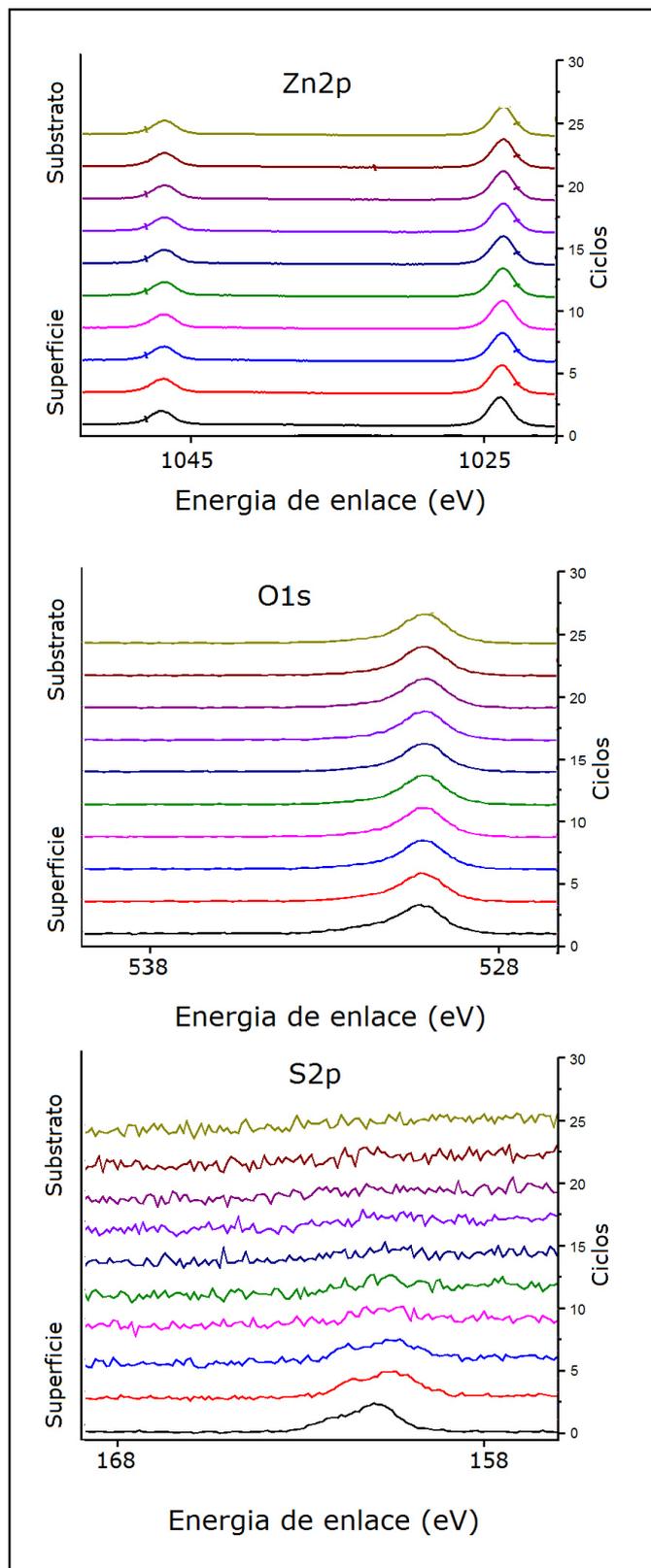


Figura 3.22. Perfil de concentración para Zn 2p, O1s y S2p para la muestra L.

En la figura 3.22 se presenta un análisis de composición de profundidad de la muestra. En este espectro se muestra los patrones de XPS distribuidos de manera uniforme en todo el espesor de la heteroestructura para los elementos zinc y oxígeno, en cambio el azufre solo aparece en la superficie y en los primeros ciclos del análisis.

3.2.4. Análisis de UV-Vis

Se realizaron mediciones de transmitancia y reflectancia óptica en función de la longitud de onda en un rango de 300 a 800 nm, a las películas obtenidas de ZnO:Al y ZnO:Al/ZnS además se determinó la brecha de energía de cada muestra.

UV-Vis ZnO:Al

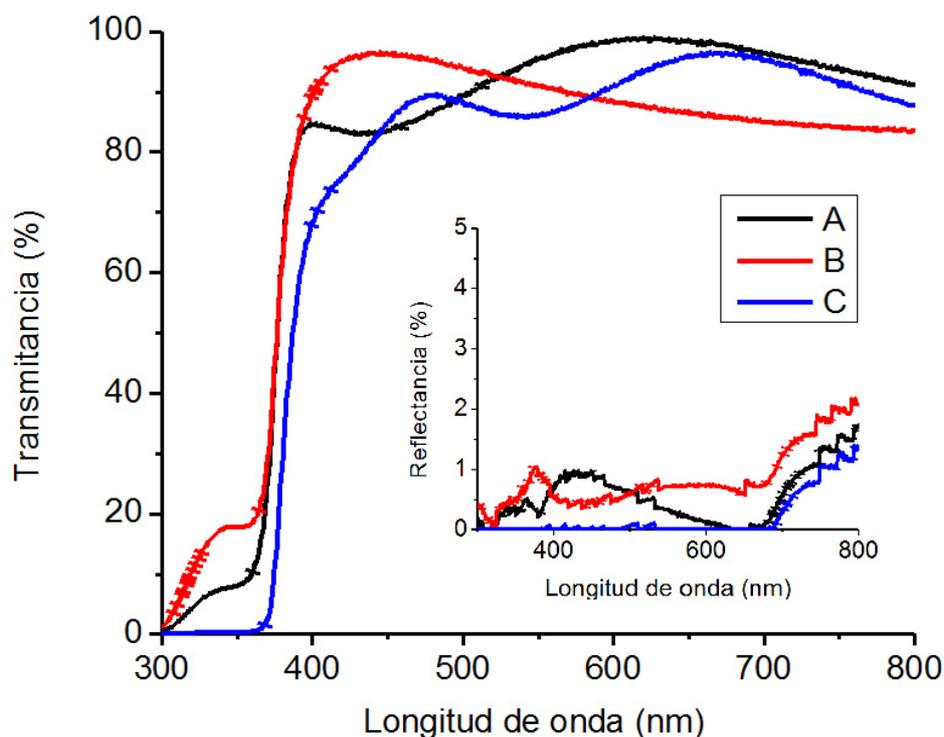


Figura 3.23. Mediciones de transmitancia y reflectancia óptica para las muestras A, B y C.

En la figura 3.23 se muestran las curvas del espectro de % transmitancia y % de reflectancia para la muestra de ZnO:Al, con A (0.1M), B (0.2M) y C (0.4M).

En estos espectros se puede observar que los valores de la transmitancia de las muestras, indican que el material tiene un alto valor en la región visible (400nm a 700nm), por encima del 85 %; la oscilación del espectro, es indicio que las películas tienen un espesor uniforme, además se observa una reflectancia muy baja de menos de 3 %. Este porcentaje es similar al encontrado en 2013 [10] por F. Zahedi et al. al usar las mismas condiciones de temperatura para depositar ZnO:Al.

También podemos observar por medio de estos espectros, que el borde de absorción está situado en longitudes de onda del orden de 350 nm. Estos espectros, nos ayuda a calcular su brecha de energía, los resultados son discutidos a continuación.

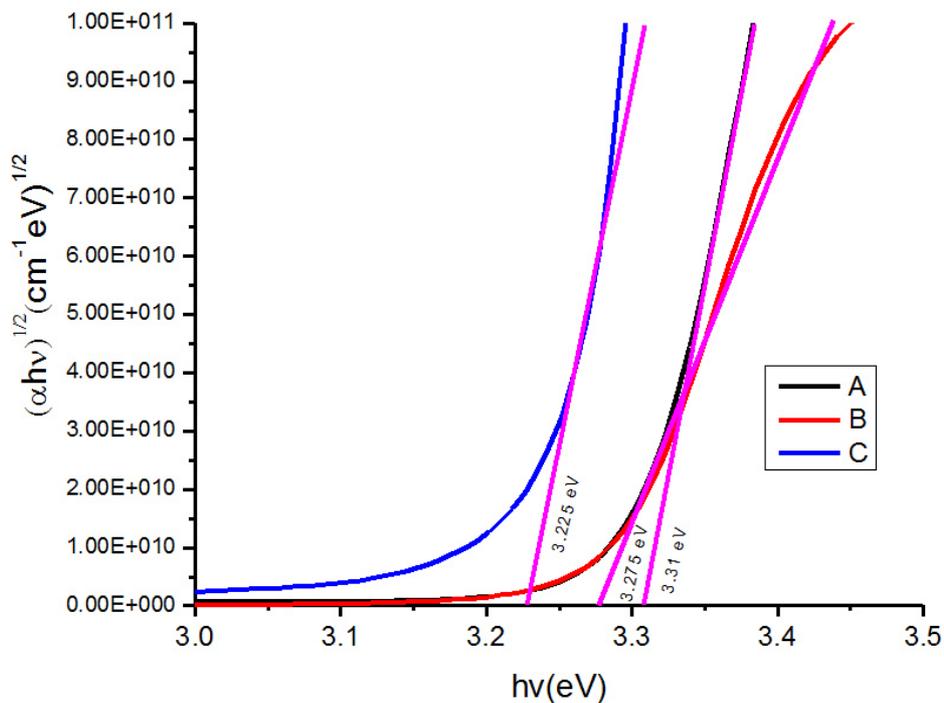


Figura 3.24. Gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ muestra N.

En las curvas de $(\sqrt{hv})^2$ vs (hv) se trazó una línea que interceptará con el eje x, en donde el punto de intersección indica el valor de la brecha de energía correspondiente a cada muestra. Se puede observar que las películas con concentraciones bajas tienen una brecha de energía similar 0.1 M= 3.27 eV y 0.2 M= 3.31 eV, mientras que la muestra con mayor concentración, tienen un cambio más significativo con respecto a las otras 2 muestras, presentando una brecha de energía de 3.22 eV.

La muestra A fue la más próxima a los 3.37 eV que es la brecha de energía del ZnO.

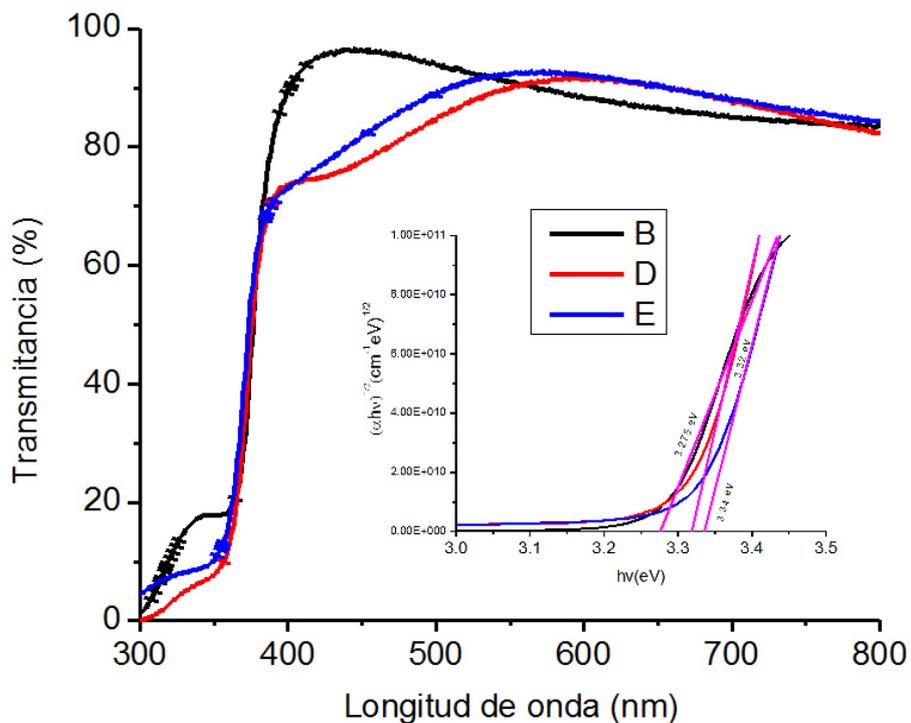


Figura 3.25. Mediciones de transmitancia y gráfica de $(\sqrt{hv})^2$ vs (hv) para las muestras A, B y C.

En la figura 3.25, se muestran los valores de las brechas de energía para las muestras antes de tratamiento térmico y después del tratamiento térmico en aire y en vacío, como se puede observar hubo

un gran cambio en las películas con tratamiento cambiando la mayor transmisión de 400 a 450 nm pasando a ser 550 y 600 nm.

En cuanto a la brecha de energía, esta, aumenta al realizar el tratamiento térmico, la muestra sin tratamiento, B ($E_g = 3.275$ eV) hasta la muestra E ($E_g = 3.34$ eV), pasando por la muestra D ($E_g = 3.32$ eV).

UV-Vis ZnO:Al/ZnS

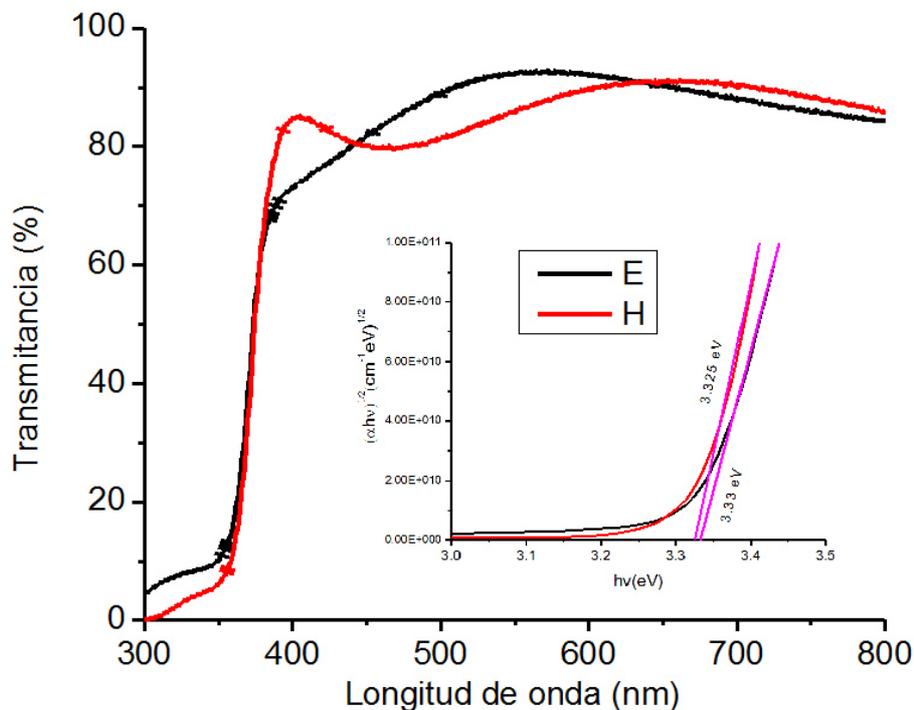


Figura 5.26. Mediciones de transmitancia y gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para las muestras E y H.

En la figura 3.26 se puede observar la muestra E y el cambio que se presenta al depositar sobre la muestra ZnS para formar la muestra H que es la heteroestructura. El cambio principal mostrado es un aumento en la transmitancia en la región entre 380 y 420 nm que forma un pico, este aumento de transmitancia al medir la muestra H se debe a la forma de microestructuras del ZnS que ayudan a recolectar mas radiación aumentando de ese modo la transmitancia.

La brecha de energía mostró un pequeño aumento al depositar ZnS, demostrando para la muestra E ($E_g = 3.225$ eV) y para la muestra H ($E_g = 3.33$ eV).

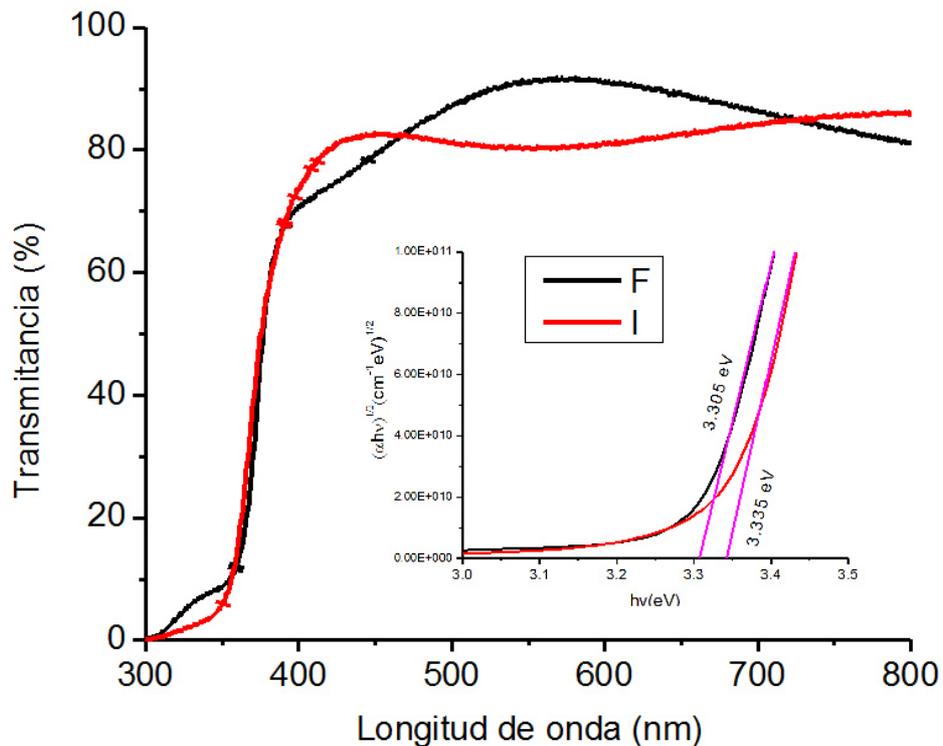


Figura 3.27. Mediciones de transmitancia y gráfica de $(\sqrt{\alpha h\nu})^2$ vs $(h\nu)$ para las muestras F y I.

En la figura 3.27 se muestran las curvas del espectro de transmitancia óptica de las muestras F y I, además de las brechas de energía. Al depositar ZnS sobre la muestra F se genera cambios similares al comparar esto cambios con los de la muestra H. Al igual que la muestra anterior, el cambio principal mostrado es un aumento en la transmitancia en la región entre 400 y 450 nm que forma un pico nuevamente pero en menor intensidad en este caso.

Para los valores de las brechas de energía, se vio un cambio similar al ver que la brecha de energía aumento aunque en este caso el aumento fue un poco mayor la muestra F ($E_g = 3.305$ eV) y para

la muestra I ($E_g = 3.335$ eV). Cabe destacar que esta muestra tiene un menor porcentaje de ZnS en comparación con la anterior muestra.

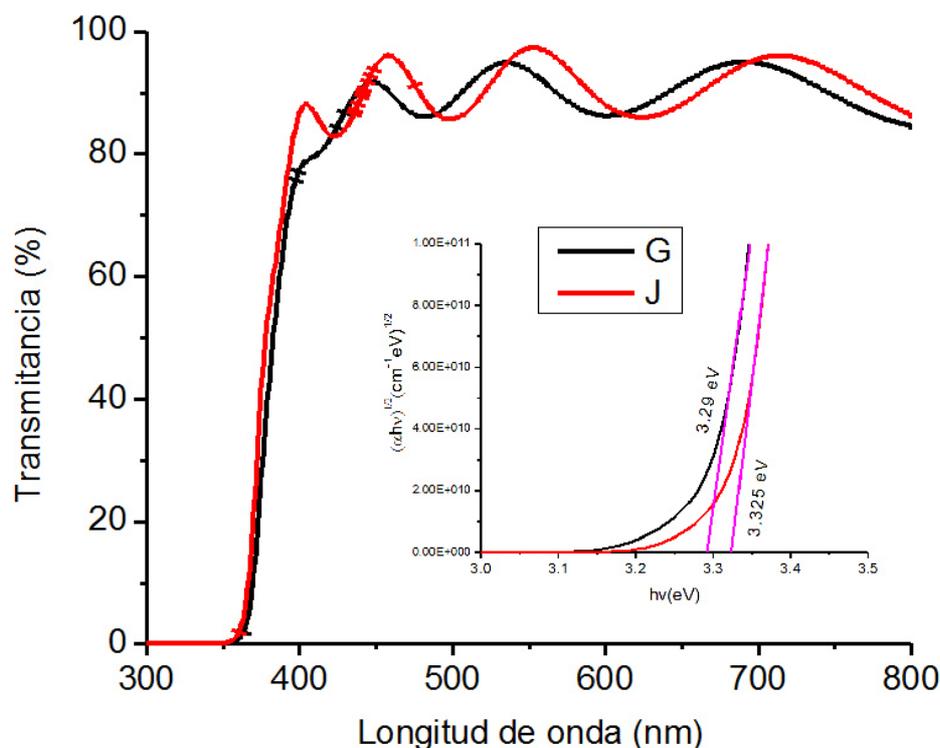


Figura 3.28. Mediciones de transmitancia y gráfica de $(\alpha hv)^2$ vs (hv) para las muestras G y J.

En la figura 3.28 vemos los espectros de transmitancia y las brechas de energía de las muestras G y J. La muestra J evidencia un comportamiento semejante a las muestras anteriores en la cuales se depositó ZnS, el cambio más importante es un aumento en la transmitancia en la región entre 370 y 420 nm que forma un pico similar y de gran intensidad.

En las brechas de energía, indican que hay un aumento en la brecha, para la muestra G ($E_g = 3.29$ eV) y para la muestra J ($E_g = 3.325$ eV).

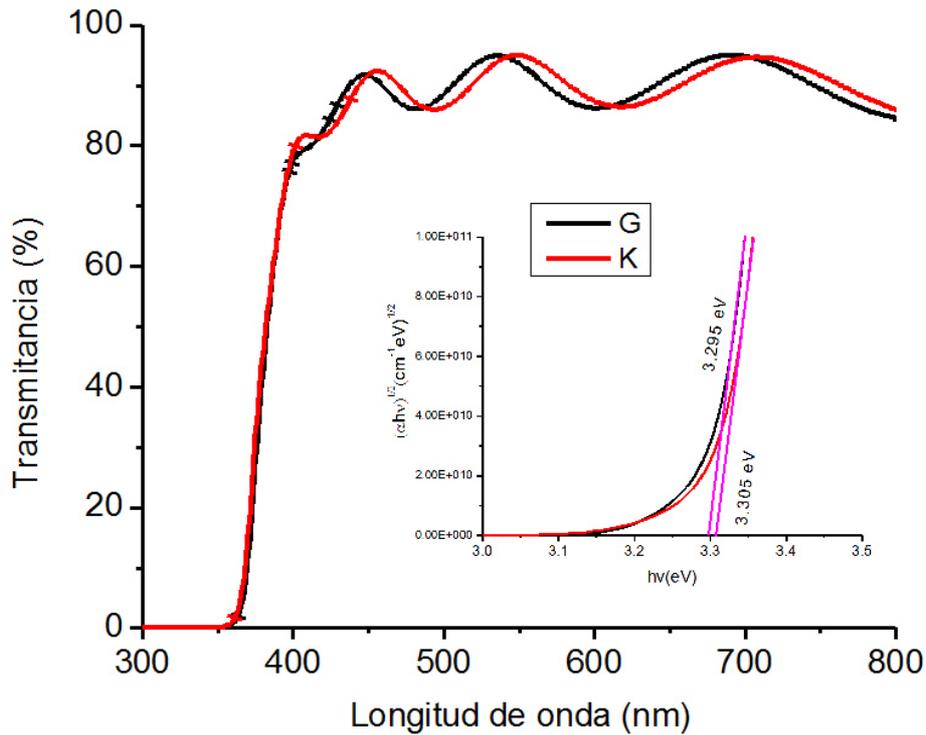


Figura 3.29. Mediciones de transmitancia y gráfica de $(\alpha hv)^2$ vs (hv) para las muestras G y K.

En la figura 3.29 se muestran las mediciones de transmitancia y las brechas de energía para las muestras G y K. La muestra K presenta un forma semejante a todas las muestra en las que se depositó ZnS, la formación de un pico en la región de 350 y 450 nm, aunque de una intensidad inferior en comparación con las demás muestras.

Los valores de las brechas de energía de la muestra G ($E_g = 3.295$ eV) y para la muestra J ($E_g = 3.305$ eV). Como se puede observar la brecha de energía disminuye conforme se incrementa el volumen de depósito de sulfuro de zinc.

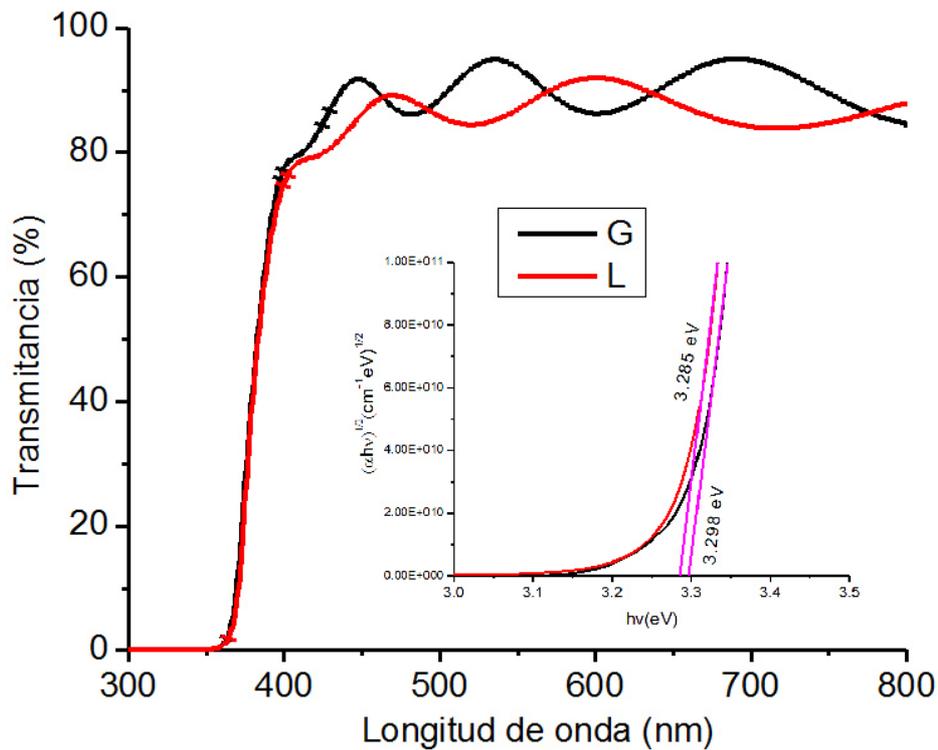


Figura 3.30. Mediciones de transmitancia y gráfica de $(\alpha hv)^2$ vs (hv) para las muestras G y L.

En la figura 3.30 se muestran las curvas del espectro de transmitancia óptica, e incluye las brechas de energía de las muestras G y I. La muestra L en la cual se tiene volúmenes idénticos tanto de ZnO:Al y ZnS, exhibe un comportamiento esperado basándonos en las muestras anteriores por la forma del espectro.

En la brecha de energía se exhibe en mayor medida la consistencia en los cambios ya que se ve un patrón de cambio dependiente de la cantidad de sulfuro de zinc a depositar. Esto es debido a que en las muestras con menor cantidad de volumen depositado se mostró un aumento en la brecha de energía, e inversamente en el caso de los volúmenes de depósito mayor como es el caso de la muestra H, donde se mostró un mínimo aumento de solo 0.005 eV, para el caso de la muestra L la cual muestra la mayor cantidad de ZnS, mostró G ($E_g = 3.298$ eV) y para la muestra I (E_g

= 3.285 eV), esta reducción concuerda con lo mostrado en la otras muestras.

3.2.5. Análisis Eléctrico

Se realizaron mediciones de corriente variando el voltaje sobre las muestras (conocidas como curvas I-V), posteriormente se graficó la corriente contra el voltaje, obteniendo líneas rectas para todas las muestras analizadas. A partir del inverso de la pendiente de la se determinó la resistencia.

Curvas I-V ZnO:Al

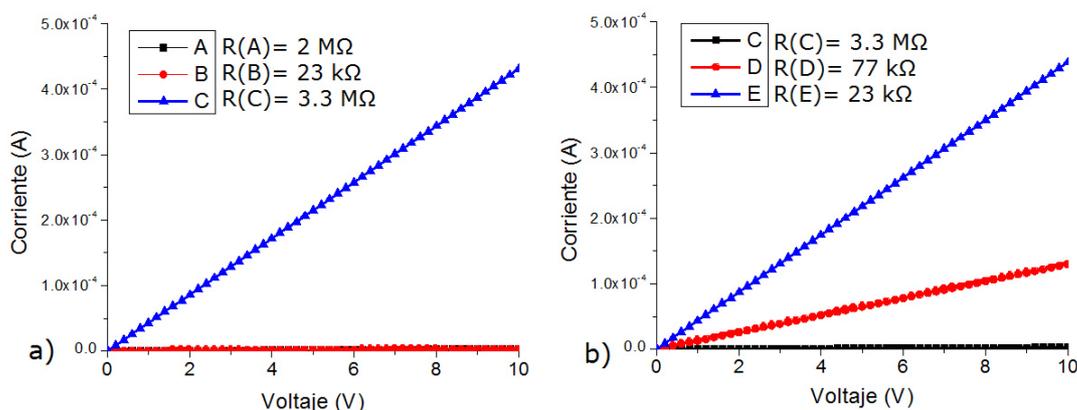


Figura 3.31. Curvas I-V para las muestras a) A, B, C, y b) C, D, E.

En la figura 3.31(a) se puede observar las curvas I-V de las muestras A, B y C, en la gráfica se puede ver que la muestra con mayor molaridad de 0.4 M destaca al mostrar dos órdenes de magnitud menor en la resistencia, demostrando que tienen mejores propiedades eléctricas.

En la figura 3.31 (b), vemos la muestra de 0.2 M depositada en condiciones idénticas, solo que al finalizar las muestras se sometieron

a tratamiento térmico. La muestra C es sin tratamiento térmico, la muestra D es con tratamiento térmico al aire y la muestra E tiene tratamiento térmico en vacío, ambas a 350 °C; la resistencia de las películas baja cuando se les da tratamiento térmico sobre todo al hacerlo en vacío.

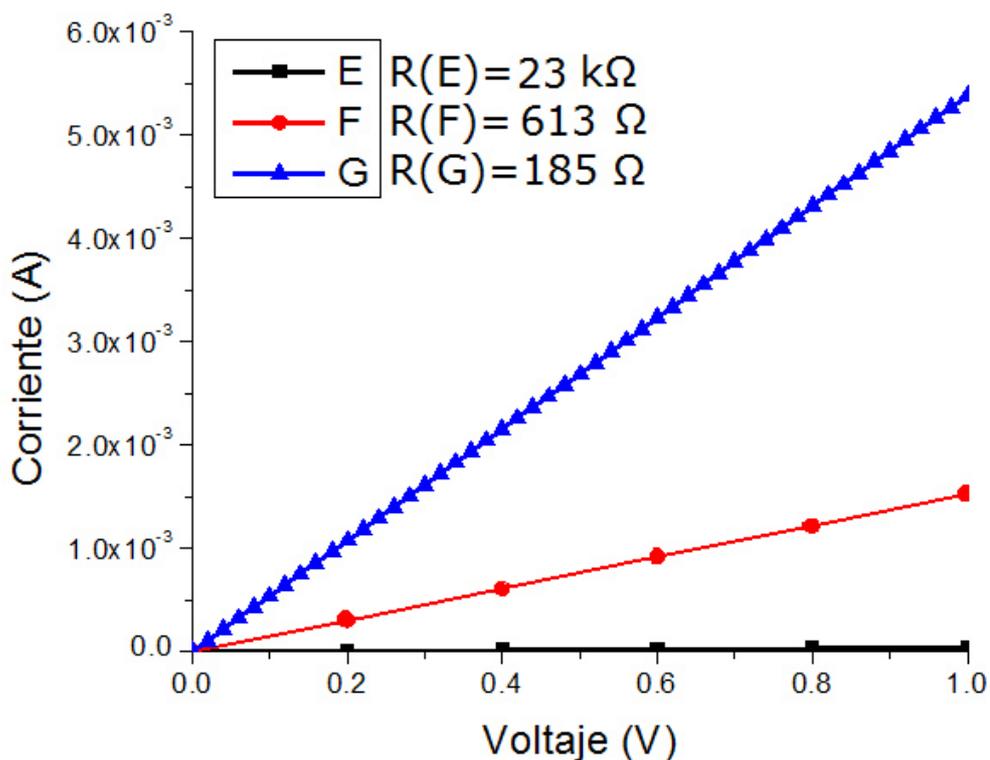


Figura 3.32. Curvas I-V para las muestras E, F y G.

En la figura 3.32 se muestra la variación de la resistencia en las muestras con molaridades diferentes que demostraron mejores propiedades eléctricas en mediciones previas. En esta gráfica se puede observar que la resistencia menor la tiene la muestra G la contiene una molaridad de 0.1M lo cual no concuerda con las mediciones anteriores, aunque cabe destacar que la cantidad en gramos en las muestras F y G es muy similar, lo cual nos muestra la cantidad de disolvente a esta cantidad de Acetato de zinc se deposita de la misma forma lo que nos exhibe propiedades semejantes.

Curvas I-V ZnO:Al/ZnS

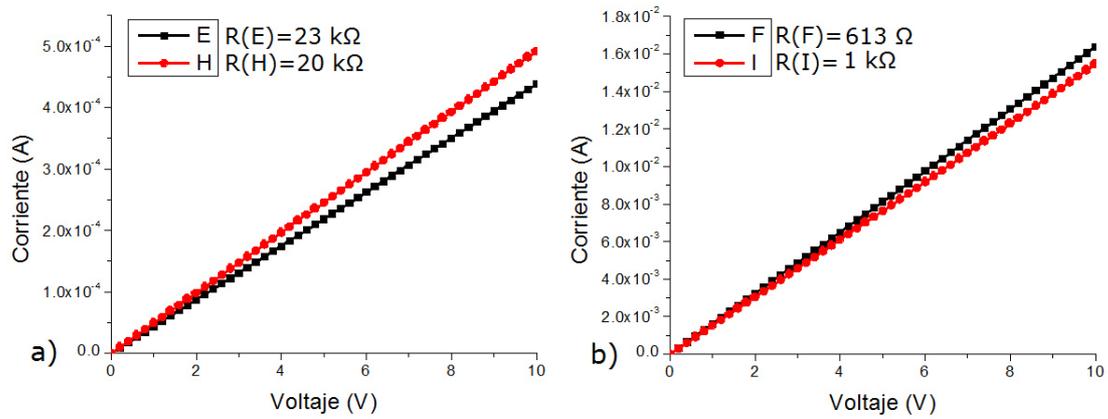


Figura 3.33. Curvas I-V para las muestras a) A, B, C, y b) C, D, E.

En la figura 3.33 se muestra que al depositar ZnS sobre las películas de ZnO:Al para formar la heteroestructura, ésta presenta una resistencia semejante antes y después de depositar el sulfuro de zinc.

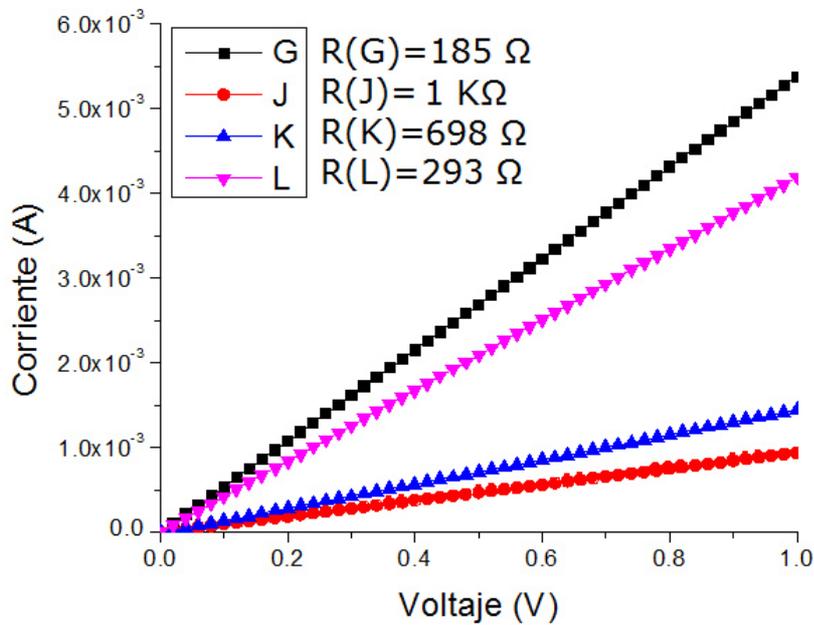


Figura 3.34. Curvas I-V para las muestras a) A, B, C, y b) C, D, E.

En la figura 3.34 se muestran las curvas I-V para las muestras con ZnS depositadas sobre la muestra G, estas muestras exhiben

unas propiedades eléctricas similares después del depósito de sulfuro de zinc, por lo que al formar la heteroestructura se conservan las mismas propiedades lo cual nos indica que se puede aplicar a futuros dispositivos.

Con los valores de resistencia, el espesor de la película y las dimensiones de los electrodos de plata pintados en la muestra se determinó la resistividad. Después con la resistividad se calculó la conductividad. En la tabla 5 se muestran los valores de la resistencia, resistividad y conductividad de las muestras.

Muestra	R (Ω)	ρ (Ω cm)	σ (Ω cm)⁻¹
A	2×10^6	14	0.07
B	2.3×10^4	0.35	2.89
C	3.3×10^6	26.4	0.03
D	7.7×10^4	0.62	1.62
E	2.3×10^4	0.18	5.43
F	613	0.02	65.25
G	185	0.01	135.13
H	2×10^4	0.32	3.12
I	1×10^3	0.02	41.66
J	2×10^3	0.05	21.73
K	698	0.04	27.55
L	293	0.02	56.88

Tabla 7. Valores de Resistencia, Resistividad y Conductividad para todas de las muestras

En las muestras A, B, C, D y E se muestra una conductividad muy baja en comparación con las demás muestras esto se debe a los bajos volúmenes de depósito. Este mismo comportamiento se manifiesta en las muestras E y H. Las muestras F e I, demostraron una pequeña disminución en la conductividad, esta menor en comparación con todas las demás muestras, este pequeño cambio

con respecto a las propiedades al depositar ZnS lo hace una buena opción para formar la heteroestructura.

En las muestras J, K y L se manifiesta el mismo comportamiento que las muestras F e I aunque la disminución fue mayor, independiente de esto la muestra L mostró la mayor conductividad de todas la heteroestructuras, lo cual también la hace otra buena opción para formar la heteroestructura.

Referencias

1. Mazabalo Baneto, Alexandru Enesca, Yendoubé Lare, Koffi Jondo, Kossi Napo, Anca Duta. *Effect of precursor concentration on structural, morphological and opto-electric properties of ZnO thin films prepared by spraypyrolysis*, *Ceramics International* 40 (2014) 8397–8404
2. Jwayeon Kim, Myung-chun Kim, Jaekeun Yu, Kyeongsoon Park. *H₂/Ar and vacuum annealing effect of ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering system*. *Current Applied Physics* 10 (2010) S495–S498
3. T. Dedova, M. Krunk, I. Gromyko, V. Mikli, I. Sildos, K. Utt, and T. Unt. *Effect of Zn:S molar ratio in solution on the properties of ZnS thin films and the formation of ZnS nanorods by spray pyrolysis*. *Phys. Status Solidi A* 211, No. 2 (2014)
4. Liang Chu, Luying Li, Waqar Ahmad, Zhen Wang, Xianli Xie, Jiangyu Rao, Nishuang Liu, Jun Su and Yihua Gao. *Bandgap-graded ZnO/(CdS)_{1-x}(ZnS)_x coaxial nanowire arrays for semiconductor-sensitized solar cells*. *Mater. Res. Express* 1 (2014) 015021
5. Xin Zeng, Stevin S. Pramana, Sudip K. Batabyal, Subodh G. Mhaisalkar, Xiaodong Chena and K. B. Jinesh. *Low temperature synthesis of wurtzite zinc sulfide (ZnS) thin films by chemical spray pyrolysis*. *Phys.Chem. Chem. Phys.*(2013), 15, 6763
6. N.L. Tarwal, P.S. Patil. *Superhydrophobic and transparent ZnO thin films synthesized by spray pyrolysis technique*. *Applied Surface Science* 256 (2010) 7451–7456
7. Ratheesh R. Thankalekshmi and A. C. Rastogi. *Structure and optical band gap of ZnO_{1-x}S_x thin films synthesized by chemical spraypyrolysis for application in solar cells*. *Journal of Applied Physics* 112, 063708 (2012)

8. Marlis Ortel, Torsten Balster, and Veit Wagner. *Chemical composition and temperature dependent performance of ZnO-thin film transistors deposited by pulseMarlis Orteld and continuous spray pyrolysis*. *Journal of Applied Physics* 114, 234502 (2013)
9. N.L. Tarwal, A.V. Rajgure, A.I. Inamdar, R.S. Devan, I.Y. Kim, S.S. Suryavanshi, Y.R. Ma, J.H. Kim, P.S. Patil. *Growth of multifunctional ZnO thin films by spray pyrolysis technique*. *Sensors and Actuators A* 199 (2013) 67– 73
10. F. Zahedi, R.S. Dariani , S.M.Rozati. *Effect of substrate temperature on the properties of ZnO thin films prepared by spraypyrolysis*. *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 245–249

Conclusiones

- ⌚ Se sintetizaron películas delgadas de ZnO:Al y ZnO:Al/ZnS por el método de Rocío Pirolítico a 450°C y 350°C utilizando etanol y propanol como disolventes.
- ⌚ Se comprueba por medio de los difractogramas que las películas delgadas de ZnO:Al son policristalinas y la presencia del Zn en la estructura del ZnO modificó su cristalinidad, esto se vio reflejado en el pico que difracta en el plano 002, ya que su intensidad aumenta conforme el contenido de acetato de zinc en las películas.
- ⌚ El análisis por DRX realizado a las películas delgadas y a la heteroestructura indican la presencia de la fase ZnO tipo wurzita (PDF#36-1451), y para la heteroestructura se observó que los picos obtenidos con la carta PDF#72-0162, corresponde al sulfuro de zinc con una estructura wurzita hexagonal.
- ⌚ Los cálculo del tamaño de cristal mediante la ecuación de Scherrer, dieron valores en promedio de 19 y 23 nm.
- ⌚ La caracterización de morfología realizadas mediante SEM y AFM, determinó la morfología de las películas delgadas de ZnO:Al y ZnO:Al/ZnS, las cuales presentan partículas de forma esférica y ligeramente ovalada, uniformes, compactas y sin porosidad.
- ⌚ En los patrones de XPS para las películas ZnO:Al se verifico la presencia de los elementos zinc y oxígeno correspondientes al ZnO. En la muestra para la heteroestructura, ésta exhibe los patrones característicos de XPS para los elementos zinc, oxígeno y azufre; además se realizó un perfil de profundidad donde se encontró la presencia de azufre en la parte superior de la heteroestructura.
- ⌚ Los resultados de la caracterización por espectroscopia UV-Vis muestran que las películas y la heteroestructura obtenida

tienen una transmitancia promedio del 85% en el rango de 400nm a 800nm.

- ⌚ Las brechas de energía obtenidas se encuentran entre 3.2 y 3.3 eV.
- ⌚ La resistividad de las películas delgadas y la heteroestructura variaron de un rango de 10^2 a 10^{-2} Ωcm .